

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 29.04.2025 г. № 8

О присуждении Осипову Андрею Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 14.02.2025 г., протокол заседания №3, диссертационным советом 24.2.312.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, приказ о создании диссертационного совета от 12.03.2010 г. №426-154 (приказом Минобрнауки России от 15.02.2013 г. №75/нк совет признан соответствующим действующему «Положению о совете ...»; приказом Минобрнауки России №561/нк от 3.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.03 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Осипов Андрей Анатольевич, 18 июня 1985 года рождения, в 2007 г. окончил Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева по специальности «Программное обеспечение вычислительной техники и автоматизированных систем». В период подготовки диссертации (с 2022 г. по настоящее время) является аспирантом очной формы обу-

чения ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В настоящее время Осипов Андрей Анатольевич работает в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в должности старшего преподавателя кафедры высшей математики.

Диссертация выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Терещенко Константин Алексеевич, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра общей химической технологии, профессор.

Официальные оппоненты:

Борецкая Августина Вадимовна, кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумуляирования водорода в жидком носителе, старший научный сотрудник,

Янборисов Валерий Марсович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», кафедра физической химии и химической экологии, профессор, –

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва** – в своем положительном отзыве, подписанном главным научным сотрудником, доктором химических наук Новокшеновой Людмилой Александровной и утвержденном и.о. директора ФИЦ ХФ РАН, доктором физико-ма-

тематических наук Чертовичем Александром Викторовичем, указала, что диссертация является самостоятельно выполненной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи кинетического обоснования и анализа механизма каталитического действия цирконоценодихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата и установления влияния начальных условий этого процесса на скорость полимеризации, молекулярные характеристики полиметилметакрилата и его макроиницирующую способность. Решение этой задачи важно для развития научной области кинетики и катализа химических процессов, представленной пунктом 2 в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных... каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических... и других методов исследования», пунктом 3 в части «Усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций» и пунктом 6 в части «Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов» в паспорте специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Осипов Андрей Анатольевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет 15 опубликованных научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ общим объемом 5,08 печатных листа (личный вклад соискателя 80%), из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 2 статьи. В работах представлена кинетическая модель радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоценодихлорида,

кинетически обоснован механизм каталитического действия цирконоцендихлорида в данном процессе, установлена значимость отдельных реакций этого механизма, установлены закономерности влияния температуры полимеризации и отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора на скорость полимеризации метилметакрилата и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, установлены закономерности влияния конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров, установлены закономерности влияния температуры полимеризации и условий синтеза макроинициатора (температуры синтеза и отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора) на скорость полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора и долю синдиотактических триад в составе получаемого полиметилметакрилата.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, заимствованный материал без ссылок на автора и(или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Tereshchenko, K.A. Kinetics of methyl methacrylate polymerization in the presence of initiating systems “peroxide + zirconocene dichloride” when the methyl methacrylate adhesive is cured / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, **A.A. Osipov**, V.P. Bondarenko, N.V. Ulitin, E.M. Sabitova, A.V. Bekker, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, N.M. Nurullina, S.N. Tuntseva, T.L. Puchkova, Y.O. Mezhuev, Kh.E. Kharlampidi, S.V. Kolesov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – V. 63, №27. – P. 11892-11908.

2. **Осипов, А.А.** Кинетический анализ гель-эффекта в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии цирконоцендихлорида / **А.А. Осипов**, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Э.М. Сабитова, Н.В. Улитин // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, №8. – С. 57-66.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. Профессора кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», д.х.н., профессора **Лефедовой О.В.**; отзыв положительный, имеются вопросы и замечания: 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: $\text{ГПЭБ} \cdot \text{ЭГ} + \text{ЦЦ}$ (третий сверху – U_{k2}) $\rightarrow$ $\text{ГПЭБ} + \text{ЦЦ}$ (третий сверху – U_{k2}) $\rightarrow$ $\text{ПБ} + \text{ЦЦ}$ (третий сверху – U_{k2})? 4. 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 «... сопоставление расчетных данных с экспериментом...». Хотя следует отметить, что этот факт автор подчеркивает на стр. 3 автореферата. 5. 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). 6. Непонятно, почему нет информации о поддержке данной работы различными грантами или программами, хотя актуальность и практическая ее значимость несомненны?

2. Старшего преподавателя кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», к.х.н. **Нечаевой А.М.**; отзыв положительный, имеется замечание: При проведении кинетических расчетов эффективность инициирования перекисью бензоила принималась равной единице, тогда как, известно, что распад осложняется образованием таких побочных продуктов, как фенилбензоат.

3. Профессора кафедры физической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», д.х.н., доцента **Хайруллиной В.Р.**; отзыв положительный, имеются замечания: 1. Представленная на рисунке 1 в тексте автореферата схема, отражающая механизм радикальной полимеризации метилметакрилата, катализируемого цирконоценодихлоридом, выглядит громоздкой. Вследствие этого она трудна для восприятия. Возможно, ее восприятие может облегчить использование для обозначения разных групп реакций (реакций металлоорганически-опосредованной радикальной полимеризации и реакций радикальной полимеризации с переносом атома) разной цветовой гаммы, например, синего и красного цвета и т.д. 2. Кроме того, на мой взгляд, схема, представленная на рисунке 1 в тексте автореферата, требует более подробного объяснения с кодировкой/расшифровкой по мере встречаемости всех реакций, а также указанных на схеме промежуточных и конечных продуктов. Это позволило бы облегчить понимание того, как соотносятся реакции, изображенные на рисунке 1 с реакциями, представленными в таблице 3. 3. Корректнее ссылаться не на сами диссертации, а на их авторефераты.

4. Эксперта технологического отдела ООО «Системные решения», к.х.н. **Нурмуродова Т.Ш.**; отзыв положительный, имеются вопросы и замечания: 1. Кинетическая модель не учитывает влияние длины цепи на скорость реакций, что может привести к неточностям в прогнозировании молекулярно-массовых характеристик ПММА. Как это упрощение влияет на точность модели, особенно в условиях гель-эффекта? 2. Следует уточнить, почему точность определенных параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций оценивалась интервалами неопределенности, а не доверительными интервалами.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетентностью в области катализа полимеризационных процессов, опытом работы и способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ФИЦ ХФ РАН – широко известна своими достижениями в области процессов каталитической полимеризации. Результаты исследований в данной области отражены в публикациях сотрудников в рецензируемых российских и международных изданиях. Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– *обоснован* механизм каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата, включающий в себя следующие реакции: взаимодействие цирконоцендихлорида с инициатором (ускоряющее распад инициатора); образование неактивного комплекса цирконоцендихлорида с метилметакрилатом; взаимодействие цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями, приводящее к образованию координационных активных центров двух типов и координационному росту цепи на них; распад цирконоцендихлорида с образованием свободных радикалов (при фотоинициировании);

– *установлено* влияние температуры полимеризации, отношения концентрации цирконоцендихлорида к концентрации инициаторов (пероксида бензоила, гидропероксида этилбензола и аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия) на соотношение скоростей радикального и координационного роста цепи, скорость полимеризации, молекулярные характеристики и макроиницирующую способность полиметилметакрилата;

– *установлены* кинетические закономерности формирования и функционирования радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, в которых значимую роль играют спящие формы координационных активных центров (установлено, что спящие формы координационных активных центров теряют стабильность и превращаются в их активные формы при увеличении конверсии метилметакрилата и уменьшении концентрации радикально растущих цепей).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что расширены представления о детальной кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на формирование и функционирование радикальных и координационных активных центров в данном процессе.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что:

- *представлены* практические рекомендации для разработки технологий синтеза полиметилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, позволяющие контролировать стереорегулярность полиметилметакрилата;
- *создан* инструмент (кинетическая модель) для оценки времени отверждения акриловых клеев, содержащих в своем составе цирконоцендихлорид или полиметилметакрилатный макроинициатор.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- кинетическая модель радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и кинетически обоснованный механизм каталитического действия цирконоцендихлорида *согласуются* с экспериментальными данными и данными квантово-химического моделирования, опубликованными в открытых источниках;
- *установлено* соответствие авторских результатов результатам, представленным в независимых источниках по данной тематике.

Диссертация написана соискателем самостоятельно. **Личный вклад соискателя** состоит в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций.

Соискатель Осипов А.А. исчерпывающе ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции).

На заседании 29 апреля 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Осипову Андрею Анатольевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ за решение актуальной научной 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, что имеет значение для развития области металлоценового катализа полимеризационных процессов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 18, «против» – нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель
диссертационного совета
24.2.312.03



Удильин Николай Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.03

Нуруллина Наталья Михайловна

29.04.2025 г.