

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**о диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Алиева Эльвина Эйвазовича**  
**на тему: «Кинетика и механизм радикальной полимеризации**  
**кетенацеталей с раскрытием цикла»**  
**по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения**

В последние годы много внимания уделяется проблеме загрязнения окружающей среды полимерными отходами и борьбе с этим явлением путем разработки новых полимеров, способных разлагаться под воздействием факторов окружающей среды. Наиболее остро стоит проблема получения разлагаемых полимеров в ряду крупнотоннажных полимеров общего назначения, получаемых методами радикальной полимеризации винильных мономеров. Эти полимеры содержат в основной цепи длинные последовательности С-С связей, весьма устойчивых к какому-либо воздействию. Диссертационная работа Алиева Эльвина Эйвазовича посвящена изучению кинетики и механизма радикальной (со)полимеризации двух специальных мономеров – семичленных циклических кетенацеталей, а именно, метилен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан (БМДО), с использованием которых становится возможным вводить в полимерные цепи лабильные сложноэфирные группы, способные к гидролизу. В цели работы также входит исследование их способности полученных новых полимеров и сополимеров к гидролитическому и компостному разложению. Тема диссертационной работы безусловно является **актуальной**.

**Научная новизна** также не вызывает сомнений. Впервые получены экспериментальные данные, характеризующие кинетику и механизм сложного процесса полимеризации. Методом ЭПР с участием спиновой ловушки 2-метил-2-нитропропана (МНП) экспериментально подтвержден двухстадийный механизм (ранее только постулируемый) раскрытия цикла с

образованием циклического радикала на первой стадии и алкильного – на второй. Впервые определены неизвестные ранее термодинамические и кинетические параметры полимеризации с раскрытием цикла МДО и БМДО. Показана принципиальная возможность осуществления контролируемой сополимеризации стирола с МДО и БМДО.

Последнее обстоятельство обуславливает **практическую значимость** работы, так как синтезированные сополимеры стирола с МДО и БМДО продемонстрировали способность к гидролитической и био-деградации.

Работа имеет в традиционной формат: она состоит из Введения, трех основных глав – Литературного обзора, Экспериментальной части, Результатов и обсуждения, а также Заключение, Выводов и Списка использованной литературы из 112 наименований. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 85 рисунков и 55 таблиц. В свою очередь глава *Результаты и обсуждение* подразделяется на 6 разделов.

В первой главе представлен подробный анализ литературных данных по полимеризации циклических кетенацеталей. Рассмотрены отличительные особенности радикальной гомополимеризации циклических кетенацеталей; возможности осуществления их контролируемой полимеризации. В особые разделы вынесены особенности кинетики радикальной (в том числе контролируемой) сополимеризации циклических кетенацеталей с виниловыми мономерами, а также описание свойств полученных сополимеров. Из обзора следует, что исследуемые мономеры очень необычны; закономерности процесса их радикальной полимеризации сильно отличаются от таковых для обычных виниловых мономеров. Литературный обзор очень обстоятельный, содержит много информации написан хорошим языком и логично заканчивается постановкой задач настоящей диссертационной работы

В Главе 2 - Экспериментальная часть - описаны экспериментальные методики синтеза мономеров, проведения их радикальной полимеризации, в

том числе, с использованием калориметрических измерений и метода ЭПР, методики определения ММ-характеристик полимеров (со)полимеров МДО и БМДО и проведения исследований с использованием физико-химических методов. Приведены также методики экспериментов по оценке способности к щелочному гидролизу и биоразложению в компосте. В работе применен широкий арсенал подходов и физико-химических методов: от синтеза исходных мономеров до изучения гидролитической и биодеструкции и даже цитотоксичности. Отдельно следует отметить удачное использование метода ЭПР в сочетании с методом радикальных ловушек для изучения механизма превращений свободных радикалов в полимеризующейся системе.

Третья глава, содержит 6 разделов. Они посвящены синтезу исходных мономеров – МДО и БМДО; исследованию механизма элементарных актов раскрытия циклов МДО и БМДО; изучению кинетики свободно-радикальной гомополимеризации МДО и БМДО, в том числе – кинетики и механизма их гомополимеризации под действием стабильного свободного нитроксильного радикала ТЕМПО; исследованию кинетики и механизма сополимеризации МДО и БМДО со стиролом; а также анализу физико-химических свойств полученных сополимеров.

Проведённые исследования и обсуждение полученных результатов характеризует Алиева Э.Э. как сложившегося специалиста в области полимерной химии. Все выносимые на защиту положения подкреплены убедительными доказательными данными. Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений. **Положение 1** полностью обосновано корреляцией экспериментальных данных, полученных экспериментально методом ЭПР в присутствии спиновой ловушки МНП, и результатами численного моделирования спектров. Эта часть работы является одним из наиболее значимых и наиболее красивых научных результатов диссертационной работы.

**Положение 2 обосновано** результатами калориметрических измерений теплоты полимеризации МДО и БМДО, подкрепленными данными ЯМР анализа полимерного продукта и определением константы передачи цепи на мономер не только стандартным методом Майо, но и методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи; калориметрическим исследованием кинетики полимеризации во всей области конверсий в различных условиях процесса. **Положение 3 обосновано** совокупностью кинетических измерений, ГПХ-анализа полимеров и ЭПР-спектроскопии, которые показали отсутствие какого-либо контроля ММ в гомополимеризации МДО и БМДО с участием ТЕМПО, и напротив, высокую степень контроля ММ в сополимеризации МДО и БМДО со стиролом в тех же условиях (линейный рост  $M_n$  с конверсией, узкое ММР). **Положение 4 обосновано** результатами, полученными при изучении процесса разложения сополимеров стирола с МДО и БМДО под действием щелочного гидролиза и процесса биодegradации в присутствии компоста. При этом использованы современные инструментальные методы: спектроскопия ЯМР, гелепроникающая хроматография, сканирующая электронная микроскопия.

Необходимо отметить как большое достижение полученные автором результаты исследования кинетики и механизма полимеризации с раскрытием цикла. Фактически, это первая работа в этой области. Несмотря на то, что полимеризация кетенацеталей по радикальному механизму с раскрытием цикла известна уже более 40 лет, её кинетические закономерности до сих пор не были описаны. И как показал диссертант в результате своего систематического и кропотливого исследования, они оказались принципиально отличными от таковых в радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Также необходимо отметить как особо значимые, результаты ГПХ-анализа изменения молекулярной массы сополимеров стирола с МДО и БМДО в ходе гидролиза и компостирования. Установлено, что сополимер с МДО разлагается в существенно большей степени, чем с БМДО, в некоторых

случаях удаётся существенно снизить ММ сополимера. Наконец, надежно установленный факт проведения радикальной сополимеризации МДО со стиролом в присутствии ТЕМПО в контролируемом режиме по механизму обратимого ингибирования безусловно является большим достижением.

На основании сделанного в конце работы **Заключения** сформулированы **обоснованные рекомендации** для дальнейшего развития работы.

Автореферат и 5 опубликованных работ отражают основное содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1) Интереснейшие полученные в работе кинетические результаты, с нашей точки зрения, было бы полезно визуализировать в виде кинетической схемы, содержащей набор химических реакций распада инициатора, инициирования, роста, передачи цепи на мономер, обрыва цепи. Это бы упростило анализ механизма процесса.

2) Вывод о том, что реакция ограничения цепи за счет квадратичного обрыва в случае полимеризации ЦКК заменяется на реакцию передачи цепи на мономер, как правильно было отмечено автором (стр.107 диссертации.), относится к материальной цепи. Но что контролирует длину кинетической цепи? Можно ли сделать вывод о том, что режим обычного (без ТЕМПО) процесса полимеризации ЦКА остается стационарным? Что определяет текущую концентрацию ведущей цепи радикалов и определяет скорость полимеризации? О чем свидетельствует изменение кажущегося порядка скорости реакции по мономеру в ходе реакции?

3) При изучении сополимеризации МДО со стиролом даже при содержании МДО 25 и 50% в исходной смеси содержание звеньев в сополимере достигается на уровне не более 2%, из чего автором сделан вывод о крайне низкой реакционной способности ЦКА в полимеризации, что кажется вполне очевидным и уже понятным в аспекте детально изученного автором сложного механизма процесса. В то же время, в разделе диссертации, посвященном изучению свойств сополимеров (стр.129), неожиданно, без каких-либо

комментариев, появляются синтезированные сополимеры со стиролом с содержанием звеньев ЦКК в сополимере до 36%. С чем связана такая разница в составе? Если с разными температурными условиями (70 и 125° С), это означает, что константы сополимеризации изменяются с температурой? Тогда их стоило бы определить. Это было бы важнейшим результатом работы.

4) В диссертации и автореферате есть отдельные не очень удачно сформулированные обобщения, например (стр.84 дисс.): «Высокие значения теплоты полимеризации МДО и БМДО свидетельствуют о крайне низкой активности мономеров, что позволяет предположить, что мономер участвует не только в реакции роста, но и в лимитирующей стадии инициирования». На самом деле, с нашей точки зрения, прямой логической связи тут нет. Участие мономера на стадии инициирования вряд ли может влиять на теплоту полимеризации. Кроме того, корреляция между термодинамическими и кинетическими характеристиками обычно наблюдается только для простых однотипных реакций. Во-вторых, в случаях, когда подобная корреляция имеется, активность реагента и тепловой эффект изменяются симбатно. В случае полимеризации ЦКА мы имеем дело со сложным механизмом, в котором корреляция «активность-тепловой эффект» не работает.

5) Оценка эффективности разложения в терминах кратности уменьшения молекулярной массы за период измерения, в общем случае, не вполне корректна, так как этот параметр при одинаковом ММР зависит от величины средней молекулярной массы.

Указанные замечания носят частный характер или являются дискуссионными. Они ни в коей мере не умаляют значимости результатов диссертационного исследования. Работа является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном и методическом уровне.

Диссертация полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к

работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части пунктов 1, 2 и 4 паспорта специальности, а также критериям, определенным в пунктах 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, считаю, что соискатель Алиев Эльвин Эйвазович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией термостойких термопластов  
отдела полимерных конструкционных материалов  
Института синтетических полимерных  
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Кузнецов Александр Алексеевич

Контактные данные:

тел.:

e-mail:

12.02.2026

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.06. Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

117393, Москва, Профсоюзная ул., д.70.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Тел:+7(495)3325827; e-mail: [getmanovaev@ispm.ru](mailto:getmanovaev@ispm.ru)

Подпись проф. Кузнецова Александра Алексеевича  
удостоверяю: ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.

Е.В. Гетманова