

**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. Высокомолекулярные соединения**

Полимеры на основе циклических кетенацеталей (ЦКА) привлекают большое внимание в виду их легкой гидролитической и биодеструкции. Несмотря на значительный объем работ прикладного характера многое в механизме полимеризации ЦКА до сих пор не выяснено, а имеющиеся сведения о кинетике и механизме полимеризации с раскрытием цикла ЦКА часто противоречивы. Поэтому **актуальность** данного исследования, посвященного детальному изучению кинетики и механизма радикальной полимеризации с раскрытием цикла на примере 2-метилтен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилтен-1,3-диоксепан (БМДО) не вызывает сомнений.

Диссертационное исследование начинается с исчерпывающего анализа литературных данных по полимеризации ЦКА. Рассмотрены радикальная и катионная гомо- и сополимеризация ЦКА, их контролируемая радикальная полимеризация (в присутствии нитроксильных радикалов, с переносом атома и с обратимой передачей цепи), особенности реакционной способности ЦКА различного строения, примеры гидролитической и биодеструкции. По прочтении литературного обзора остается только утвердиться в обоснованности поставленных автором задач исследования, призванных восполнить пробелы в понимании механизма и кинетики полимеризации ЦКА.

**Научной новизной**, несомненно, обладают впервые полученные данные о типах радикалов, образующихся при полимеризации МДО и БМДО, полученные в экспериментах со спиновой ловушкой 2-метил-нитрозопропаном (МНП). Впервые сочетанием дифференциальной калориметрии и спектроскопии ЯМР получены данные о теплотах полимеризации МДО и БМДО и показано, что БМДО

характеризуется высокой напряженностью цикла. В работе впервые осуществлен подробный кинетический анализ полимеризации МДО и БМДО, определены кинетические и термодинамические параметры, а также изучена их сополимеризация со стиролом. Тщательность проделанных экспериментов и фундаментальный подход к всестороннему анализу кинетики полимеризации позволили разрешить многочисленные противоречия, имеющиеся в литературе, посвященной этим мономерам.

При осуществлении контролируемой сополимеризации МДО и БМДО со стиролом в присутствии ТЕМПО удачно использован известный эффект, что мономер, эффективный для осуществления контроля в данных условиях, может «вытянуть» на себе полимеризацию мономера совершенно не эффективного. И хотя МДО и БМДО снизили скорость полимеризации и достижимую конверсию, однако все признаки живой полимеризации (линейный рост молекулярной массы с конверсией, низкая полидисперсность образцов при унимодальном молекулярно-массовом распределении) наблюдались.

**Практическая ценность** работы заключается прежде всего в том, что получены сополимеры стирола с включением звеньев МДО и БМДО, обеспечивающих легкую гидролитическую и биodeградируемость. Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшей разработки биodeградируемых полимеров за счет включения в их состав даже небольшого количества звеньев ЦКА. Определенные в работе термодинамические и кинетические параметры полимеризации МДО и БМДО являются новыми справочными величинами и могут широко использоваться в других исследованиях.

**Работу отличает** весьма **солидная доказательная база**, основанная на применении современных физико-химических методов анализа и глубоком анализе научной литературы, что делает сформулированные в заключении выводы и рекомендации обоснованными, а полученные результаты **достоверными**. Также считаю необходимым отметить, что автором была проделана очень большая работа по предварительным исследованиям для выбора корректных и оптимальных условий проведения ряда анализов, не являющихся шаблонными и стереотипными. Это

позволило получить результаты, в **достоверности** которых не возникает никаких сомнений.

Положение 1, выносимое на защиту, о двухстадийном механизме раскрытия цикла полностью **обосновано** данными, полученными методом ЭПР в экспериментах по полимеризации МДО и БМДО в присутствии спиновой ловушки МНП. Положение 2 о кинетических и термодинамических характеристиках полимеризации ЦКА полностью **обосновано** результатами, полученными методом изотермической калориметрии, позволившими определить эффективность инициирования, энергию активации инициирования, общий и внутренний порядки реакции по мономеру и инициатору, энергию активации полимеризации, константу передачи цепи на мономер. Положение 3 о невозможности полимеризации с раскрытием цикла МДО и БМДО в присутствии ТЕМПО и протекании их сополимеризации со стиролом в контролируемом режиме в присутствии ТЕМПО полностью **обосновано** кинетическими исследованиями, выполненными с помощью спектроскопии ЭПР и изотермической калориметрии, данными об изменении молекулярной массы сополимеров с конверсией и низкими значениями полидисперсности полученных сополимеров. Положение 4 о разложении сополимеров стирола с МДО и БМДО под действием гидролиза и компостирования **обосновано** результатами исследования щелочного гидролиза сополимеров и ферментативного разложения с применением спектроскопии ЯМР, гель-проникающей хроматографии, СЭМ.

Выводы, сделанные по работе, основываются на всестороннем изучении радикальной полимеризации МДО и БМДО с применением современного и абсолютно адекватного поставленным задачам комплекса физико-химических методов исследования. Результаты, полученные различными методами, находятся в полном согласии друг с другом и дают исчерпывающую картину и механизме радикальной полимеризации (как классической, так и в условиях обратимой деактивации цепи в присутствии ТЕМПО) МДО и БМДО и ее кинетике. Строение и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров и сополимеров убедительно охарактеризованы спектроскопией ЯМР и гель-проникающей

хроматографии. Вывод о способности сополимеров стирола с МДО и БМДО базируется на надежных данных об изменении молекулярной массы полимеров в ходе гидролиза и компостирования. Следовательно, сформулированные в заключении выводы полностью **обоснованы** результатами выполненных исследований и анализов. Они позволили автору дать **обоснованные рекомендации** по дальнейшему развитию направления работы, связанные с полимеризацией других представителей класса мономеров ЦКА, а также о применении определенных в работе термодинамических и кинетических параметров полимеризации МДО и БМДО в соответствующих расчетах.

**Достоверность выносимых на защиту положений, сделанных научных выводов и рекомендаций** основана на воспроизводимости экспериментов, осуществленных в работе, доказательной базе, основанной на полной согласованности результатов, полученных разными физико-химическими методами и непротиворечивости результатов в контексте существующих представлений о классической и контролируемой радикальной полимеризации циклических кетенацеталей, на корректном и обоснованном применении широкого набора физико-химических методов анализа, включающий спектроскопию ЭПР, дифференциальную изотермическую калориметрию, спектроскопию ЯМР и ИК, гель-проникающую хроматографию, ДСК, СЭМ.

**Новизна выносимых на защиту положений, сделанных выводов и рекомендаций** обусловлена тем, что впервые проведено всесторонне изучение радикальной полимеризации циклических кетенацеталей на примере двух представителей – МДО и БМДО, включающее все необходимые составляющие – от идентификации радикальных центров до детального изучения кинетики полимеризации, определения кинетических параметров и термодинамических характеристик процесса, молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров и доказательства их строения. Все полученные данные находятся в полном согласии с предложенным автором механизмом полимеризации и дополняют друг друга.

По работе возникли следующие вопросы и замечания:

1. В названии подраздела 2.3.11 неудачно сказано: «полимеризация под действием нитроксидов». В их присутствии, но под действием инициатора.

2. Очень сложно воспринимать важную информацию раздела 3.2. На рис. 29 приведены модельные спектры аддуктов МНП с радикалами роста 2-метилтен-1,3-диоксепана (МДО), которых всего 3 и они соответствующим образом обозначены в тексте как «аддукт 1» и т.д. или в шапке таблицы 33 «радикал 1» и т.д. Но о каких структурах идет речь?

Далее читаем: *«Появление триплета синглетов аддукта 1 не зависит от продолжительности реакции. Вероятнее всего этот сигнал включает два типа частиц.»* Как понимать: включает два типа частиц? Далее поясняется, что это аддукты изопропилнитрильного (при иницировании ДАК) и третбутильного (при иницировании ди-трет-бутилпероксидом ДТБП) радикалов с МНП, но ведь инициаторы использовались по отдельности и эти сигналы не могут появиться в одном спектре.

3. Отсутствует информация о моделировании спектров ЭПР.

4. На рис.39 приведены данные для ДТБП. Имело смысл привести здесь же результаты и для ДАК, так как в тексте обсуждаются оба инициатора.

5. На рис. 50 (а) предельная конверсия возрастает с уменьшением концентрации инициатора (кривые 3-2-1), тогда как в тексте говорится обратное.

6. При представлении данных о сополимеризации МДО и БМДО со стиролом в присутствии ТЭМПО уместно было бы привести теоретические значения молекулярной массы.

Указанные замечания носят частный, технический характер, являются дискуссионными и не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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 п.п. 1, 2 и 4 паспорта специальности, а также критериям, определенным п.п. 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, соискатель Алиев Эльвин Эйвазович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры физической химии  
факультета химии веществ и материалов Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
"Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)"

Сивцов Евгений Викторович

05.02.2026

Контактные данные:

тел.: +7(812)4949245, e-mail:

@

@

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защита диссертация:

02.00.06. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Адрес места работы:

190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 24-26/49 литера А  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)", факультет химии веществ и материалов, кафедра  
физической химии

Тел.: +7(812)4949245; e-mail: physical\_chemistry\_dept@spbti.ru

Подпись *Сивцова Евгения Викторовича*  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ