

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук

от 24 октября 2024 года № 10

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – д.х.н., член-корр. РАН, А.Н. Озерин
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации диссертации О.С. Базановой на тему:
«Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза
фторсодержащих полимеров», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные
соединения, химические науки.
2. Прием к защите диссертации диссертации Т.Н. Попыриной на тему:
«Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и
получение материалов на их основе», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные
соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствуют 13 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зезин А.А.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.А.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Сергеев В.Г.	д.х.н.	02.00.06
Чвалун С.Н.	д.х.н.	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н., профессора Кузнецова Александра Алексеевича, д.х.н. Сергеева В.Г., д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалуна Сергея Николаевича, утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) №9 от 17 октября 2024 г., ознакомилась с диссертацией Базановой Ольги Сергеевны на тему

«Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров».

По результатам рассмотрения диссертации «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны посвящена разработке и изучению закономерностей нового процесса синтеза сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом (мономер ФС-141) с использованием в качестве инициаторов сополимеризации в растворе новых перфтордиацилпероксидов (ПФДАП), и экологически безопасного растворителя взамен экологически небезопасного растворителя R-113 (1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан).

Главным результатом работы является ряд новых перфтордиацилпероксидов, синтезированных путем взаимодействия фторангидридов (промежуточных продуктов и отходов производства мономера ФС-141) с пероксидом натрия: бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил) пероксид (ДАП-101); бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтор-октаноил)пероксид (ДАП-161); бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоил)перо-ксид (ДАП-221). Изучена кинетика термического разложения полученных перфтордиацилпероксидов, определены периоды полураспада при различных температурах, определена эффективность инициирования. Новые диацилпероксиды успешно применены в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. По результатам проведенных исследований оптимальным инициатором признан бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)-пероксид (ДАП-101). Проведены исследования с целью замены растворителя R113, обычно применяемого для проведения сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 и признанного Киотским протоколом озоноразрушающим, на экологически безопасные гексафтордихлорциклобутан и перфторметилдиэтиламин. Определена растворимость ТФЭ в выбранных растворителях и мономере ФС-141. В результате проведенных исследований выбран оптимальный растворитель - гексафтордихлорциклобутан. Подобран оптимальный режим синтеза температура $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $P=0,45\text{ МПа}$. Изучены основные закономерности сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием новых инициаторов и растворителей. Получена партия сополимера Ф4-СФ на основе ТФЭ и мономера ФС-141 с эквивалентной массой (молекулярная масса, приходящаяся на одну сульфогруппу) в диапазоне 950 – 1050 г/моль в что отвечает техническим требованиям, предъявляемым к ионообменным мембранам для топливных элементов. Протонная проводимость полученных образцов сополимера Ф4-СФ находится в диапазоне $0,107 - 0,109\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, что находится на уровне и даже несколько превышает данный показатель у импортных аналогов. Исследования проведены на пилотной установке АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)».

Актуальность работы

Ионообменные мембраны широко используют для разделения и очистки различных газов и жидкостей, в химическом и электрохимическом синтезах, в процессах водоочистки и других технологических процессах. Получение мембранообразующих полимеров актуально и важно ввиду востребованности отечественных мембранных

материалов, отличающихся устойчивостью при использовании в агрессивных средах, высокой избирательностью к переносу ионов, низким электрическим сопротивлением и высокой механической прочностью. Одним из наиболее перспективных направлений в данной области является применение ионообменных мембран для изготовления эффективных источников тока (топливных элементов). Использование таких топливных элементов позволит уменьшить негативное воздействие ныне применяемых электрохимических устройств хранения электроэнергии на окружающую среду. Большинство ионоселективных мембран для топливных элементов формируют из перфторированных полимеров, которые получают путем сополимеризации фторолефинов и различных перфторвиниловых эфиров. Синтез сополимеров в растворе в присутствии инициаторов, таких как фторсодержащие или перфторированные пероксиды, является одним из способов проведения сополимеризации фторолефинов. Наличие в структуре пероксида атомов фтора позволяет значительно расширить рабочий температурный режим использования инициатора в процессах сополимеризации.

В промышленности для производства фторполимеров применяют перфтордиацилпероксиды (ПФДАП), их используют в качестве инициаторов полимеризации фторолефинов, т.к. они способны инициировать полимеризацию при относительно низких температурах ($\sim 20 \div 50$ °C).

При разработке новых инициаторов синтеза перфторированных сополимеров следует учесть некоторые технологические особенности:

- наиболее целесообразно организовать производство ПФДАП-инициатора рядом с местом его использования ввиду взрывоопасности пероксидов, а также сложными условиями их транспортировки и хранения;
- для получения нового инициатора желательно использовать доступное сырье, такое как промежуточные продукты производства перфторсополимера, для синтеза которого предназначен разрабатываемый инициатор.

На текущий момент свойства и кинетика процесса термического разложения ПФДАП, в том числе, в процессах радикальной сополимеризации, изучены недостаточно. Исследование факторов, которые оказывают влияние на проведение реакции с использованием новых инициаторов, в том числе, выбор оптимальных условий, является важной научной и технологической задачей, имеющей большое практическое значение. Также важно выбрать подходящие растворители для проведения сополимеризации, для замены наиболее часто употребляемых для подобных процессов растворителей, таких как 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан (R-113), производство и использование которого во всем мире запрещено Монреальским протоколом как вещества, разрушающего озоновый слой.

Таким образом, разработка новых альтернативных перфтордиацилпероксидов, а также выбор растворителя для реакции сополимеризации тетрафторэтилена с перфторвиниловыми эфирами является актуальной задачей для исследования и перспективным направлением совершенствования промышленного производства перфторированных полимеров и ионообменных мембран на их основе. В связи с этим, диссертационное исследование Базановой О.С., направленное на решение этих задач, является безусловно актуальным.

Цель диссертационной работы Базановой О.С. заключается в разработке нового процесса получения сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида, с использованием в качестве инициаторов сополимеризации в растворе новых перфтордиацилпероксидов (ПФДАП) близких по строению к строению цепи сополимера, в выборе экологически безопасного растворителя взамен экологически небезопасного R-113, в изучении основных закономерностей процесса и его оптимизации.

Научная новизна полученных результатов. Впервые синтезирован ряд перфтордиацилпероксидов линейно-разветвленного строения из промежуточных продуктов синтеза мономера ФС-141: бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)пероксид (ДАП-101), бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил)пероксид (ДАП-161), бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоил)-пероксид (ДАП-221). Определены характеристики полученных веществ, необходимые для их применения в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе. Установлена возможность замены ранее применяемых в качестве инициаторов пероксидов на полученные впервые в процессе синтеза сополимера ТФЭ и мономера ФС-141. Впервые в качестве растворителей для синтеза ПФДАП и сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 использовали перфторметилдиэтиламин (МД-46) и гексафтордихлорциклобутан (РС-316), изучена растворимость ТФЭ в выбранных растворителях, доказано отсутствие влияния растворителей на свойства ПФДАП и сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 (сополимера Ф-4СФ). Изучена скорость разложения новых перфторпероксидов при различных температурах в предложенных экологически безопасных растворителях. Выбран оптимальный растворитель, отвечающего требованиям проведения сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 взамен растворителя R-113 признанного экологически небезопасным. Изучены основные закономерности сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием новых инициаторов и растворителей. Определены технологические параметры сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием новых иницирующих систем и экологически безопасных растворителей.

Практическая значимость работы. Процесс получения сополимера ТФЭ и мономера ФС-141, разработанный в данной диссертационной работе, реализован на пилотной установке АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Получена партия сополимера Ф-4СФ. Из сополимеров, синтезированных с участием новых ПФДАП и в разных растворителях, получены ионообменные мембраны. По своим свойствам полученные мембраны не уступают, а в некоторых случаях и превосходят характеристики одной из самых востребованных ныне существующих мембран для производства топливных элементов (Nafion-112). Таким образом, диссертационная работа Базановой О.С. имеет высокую практическую значимость.

Комиссия отмечает, что диссертация Базановой О.С. соответствует пунктам 2, 9 и 10 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы опубликованы в виде 8 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, получены 2 патента РФ. Материалы работы также

представлены в виде стендовых докладов на 6 всероссийских и международных конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Диссертация полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации на текущую дату), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

В представленном виде диссертация Базановой О.С. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Постановили:

1. Принять к защите диссертационную работу Базановой О.С. на тему «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Игумнова Сергея Михайловича, доктора химических наук, заведующего лабораторией фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЕОС РАН), г. Москва.

Алентьева Александра Юрьевича, доктора химических наук, профессора, ведущего научного сотрудника Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГБУ «НИИСК»), г. Санкт-Петербург.

4. Назначить срок защиты – 26 декабря 2024 года.

5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01),
д.х.н., член-корр. РАН

Ученый секретарь, д.х.н.



А.Н. Озерин

О.В. Борщев