



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение «Ордена
Ленина и ордена Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский
институт синтетического каучука
имени академика С.В. Лебедева»
(ФГБУ «НИИСК»)

198035 Санкт-Петербург,
Гапсальская ул., д. 1, литера А
Тел. (812) 251-40-28, 575-10-18
Факс (812) 251-48-13,
E-mail: office@fgupniisk.ru

05.12.2024 № 02-50/2482

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО ДИРЕКТОРА
Федерального государственного
бюджетного учреждения «Ордена
Ленина и ордена Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский
институт синтетического каучука
имени академика С.В. Лебедева»
(ФГБУ «НИИСК»)



В.А. Юров

«05» декабря 2024 г.

ОТЗЫВ

ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» на диссертационную работу **Базановой Ольги Сергеевны** «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Актуальность темы исследования: В современном мире в связи с бурным развитием военной, космической, авиационной, электронной и других видов техники постоянно возникает потребность в создании новых источников энергии – топливных элементов на основе ионообменных мембран. Среди огромного числа полимеров важнейшее значение имеют термически и химически стойкие фторорганические полимеры и сополимеры

(фторполимеры), которые могут служить основой ионнообменных мембран для топливных элементов нового поколения. Использование ионообменных мембран в топливных элементах позволяет создавать малогабаритные, экономичные, и, главное, экологически чистые автономные источники тока. На сегодняшний день наилучшие технико-экономические показатели достигнуты у перфторированных сульфокислотных мембран – аналогов мембраны Nafion, разработанной и запатентованной в 1966 г. компанией DuPont (США) и представляющей собой пленку сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (мономер ФС-141). На мировом рынке известны перфторированные мембраны аналогичного химического строения Aciplex (Asahi Chemical Company), Flemon (Asahi Glass Company), Dow (Dow Chemical Company) и др., а также их российский аналог – мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург), не выпускаемые в настоящее время.

Поскольку перфторированные мембраны отличаются высокой химической и термической стойкостью, высокой селективностью к переносу катионов, низким электрическим сопротивлением и высокой механической прочностью, разработка отечественного аналога Nafion, является одной из важнейших задач современной науки.

В условиях отсутствия отечественного производства мембран существует острая необходимость создания новых перспективных пленочных материалов на основе перфторированных сульфокислот, обладающих высокой протонной проводимостью.

Промежуточными продуктами синтеза перфторированных сульфокислот, используемых в составе мембранно-электродных блоков твердотельных топливных элементов, являются сополимеры, получаемые в результате сополимеризации тетрафторэтилена и различных сульфосодержащих перфторвиниловых эфиров. Сополимеризация фторолефинов – это радикальный процесс, который осуществляется различными способами: в растворе, в массе (без растворителя), а также водозмульсионным способом. В качестве инициаторов используются фторсодержащие или перфторированные

пероксиды. Создание **новых** отечественных перфторированных пероксидов является **актуальной** задачей и одним из перспективных направлений создания современного промышленного производства перфторированных сополимеров. Введение в структуру пероксида атомов фтора не только приводит к изменению температурного режима использования инициатора, что особенно важно в процессах сополимеризации, но и к получению сополимеров с улучшенным комплексом свойств.

Автор обсуждаемой работы Базанова Ольга Сергеевна ставит целью в качестве инициаторов при сополимеризации тетрафторэтилена и перфторсульфомономера ФС-141 использовать **новые** диацилпероксиды, полученные из фторангидридов, образующихся на стадии получения 2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил фторида - ФС-161(прекурсора ФС-141) в качестве промежуточных и побочных продуктов. Среди преимуществ использования предложенных инициаторов полимеризации, получаемых из полупродуктов и отходов производства перфторированного сульфосодержащего винилового эфира, автор выделяет наличие в предложенных инициаторах функциональной сульфонилфторидной группы, сходной по строению с мономером ФС-141. В работе показано, что применение новых диацилпероксидов позволяет получить сополимер и на его основе ионообменные мембраны с оптимальными характеристиками для изготовления топливных элементов.

Работа состоит из Введения, трех глав, Выводов и Списка используемой литературы, содержит 22 таблицы и 53 рисунка.

Во **Введении** автор обсуждает цели и задачи исследования, его актуальность, новизну и практическую значимость. В **Главе 1** представлен литературный обзор, позволяющий судить о современном уровне развития работ по созданию топливных элементов на основе ионообменных мембран, получить представление о совокупности требований, предъявляемых к инициаторам радикальной сополимеризации тетрафторэтилена с мономерами, содержащими сульфонилфторидные группы. Подробно рассматривается синтез сополимеров – прекурсоров для протон-проводящих мембран. Рассматривается

природа свойств сополимера тетрафторэтилена и мономера ФС-141, особенности его структуры, связанные с проявлением протон-проводящих свойств. Отдельно обсуждается процесс инициирования процесса сополимеризации, свойства пероксидов как инициаторов данного процесса. Показано, что диацилпероксиды способны инициировать полимеризацию при относительно низких температурах, необходимых для проведения процесса сополимеризации ($\sim 20-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), однако кинетика их термического разложения изучена мало.

Анализируются принципы выбора растворителей для проводимых реакций. Выбор растворителя имеет огромное значение как для синтеза инициатора, так и для процесса сополимеризации в целом. Выбор растворителя в процессе сополимеризации связан с физико-химическими свойствами сополимеров, типом применяемого инициатора, температурой проведения сополимеризации, растворимостью мономеров в выбранном растворителе. Выбранный растворитель не должен влиять на состав сополимера.

В литературном обзоре анализируются и сравниваются наиболее часто используемые инициаторы сополимеризации, обсуждаются их преимущества и недостатки и обосновывается необходимость поиска новых альтернативных инициирующих соединений. На основании литературного обзора сделаны выводы о планировании исследований, позволяющие определить основные задачи диссертационной работы.

Благодаря детальному анализу доступных литературных данных автором были вскрыты нерешенные проблемы данной научной области и четко сформулированы **цели и задачи**. Которые предстояло решить в ходе работы над диссертацией.

Исходя из вышесказанного, **целью настоящей работы является:**

- разработать условия синтеза и получить сополимер ТФЭ и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (мономера ФС-141), используя в качестве инициаторов сополимеризации в растворе новые ПФДАП с идентичным сополимеру строением перфторуглеродного скелета;

- выбрать оптимальный озоносберегающий растворитель (взамен озонопасного растворителя R-113), используемый как при синтезе ПФДАП, так и при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141;
- изучить основные закономерности и оптимизировать условия сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием новых инициаторов и растворителя.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы и решались следующие **задачи**:

1. синтезировать перфтордиацилпероксиды из промежуточных продуктов и отходов производства мономера ФС-141, подтвердить их строение и изучить их свойства;
2. провести подбор оптимального фторсодержащего озоносберегающего растворителя, общего при проведении синтеза перфтордиацилпероксидов и при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе;
3. изучить основные закономерности и определить технологические параметры сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием оптимальных инициаторов и озоносберегающего растворителя взамен бис-(перфторциклогексаноил)пероксида и хладона R-113.

В **Главе 2** представлена экспериментальная часть исследования, изучаемые объекты и применяемые методы. Показано, что в ряде случаев автору пришлось вносить изменения в методическую часть работы, разработать новые методические подходы. В первую очередь, это относится к химическим методам анализа.

В **Главе 3** Базанова Ольга Сергеевна анализирует полученные экспериментальные данные. В процессе экспериментальной работы автором были синтезированы и использованы в процессе сополимеризации тетрафторэтилена и мономера ФС-141 три инициатора (диацилпероксида), синтезируемых из фторангидридов ФС-101, ФС-161, ФС-221, образующихся на стадии получения мономера ФС-141 в качестве промежуточных и побочных продуктов.

Синтез перфторированных диацилпероксидов, основанный на реакции взаимодействия фторангидридов перфторкарбоновых кислот с пероксидом натрия, образующимся при взаимодействии водных растворов NaOH и пероксида водорода, ведется в среде органического растворителя при низкой температуре. Органический растворитель обеспечивает большую однородность смеси, а также исключает гидролиз фторангидридов и образующихся пероксидов. Исследовалось влияние условий синтеза на выход пероксидов и чистоту синтезированных продуктов.

Отдельное внимание уделялось изучению процесса термического разложения диацилпероксидов при рабочих температурах сополимеризации $(30\div 50)^\circ\text{C}$, чтобы убедиться в возможности их использования в качестве инициаторов процесса полимеризации. Определялся период полураспада инициатора. На основании кинетических исследований распада инициатора установлено, что в растворителях R-113, RC-316 и МД-46 процесс термического разложения ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 (пероксидов, полученных из ФС-101, ФС-161, ФС-221) протекает по мономолекулярной реакции и описывается кинетическим уравнением первого порядка. Показано, что рабочий интервал использования исследуемых инициаторов находится в области $30 - 50^\circ\text{C}$, что полностью отвечает условиям проведения сополимеризации ТФЭ и ФС-141.

Исследование влияния примесей на процесс термического разложения диацилпероксидов показало, что константа скорости разложения остается постоянной. Разложение проводилось при рекомендуемой температуре сополимеризации 40°C .

В работе исследован состав продуктов термического разложения диацилпероксидов для получения сведений о структуре радикалов инициаторов и их реакционной способности, первичным актом распада во всех растворителях является разрыв О-О связи, а далее С-С связи с выделением двуокиси углерода.

Показано, что при термическом разложении пероксидов продукты взаимодействия выбранных растворителей с новыми пероксидами (и

продуктами их разложения) отсутствуют, что дает возможность сделать вывод о возможности использования выбранных растворителей в процессе сополимеризации.

Исследовалась иницирующая способность диацилпероксидов.

На основании полученных данных по кинетике распада диацилпероксидов и расхода α, α' -дифенил- β -пикрилгидразила (ДФПГ) в качестве акцептора свободных радикалов рассчитана эффективность иницирования сополимеризации (f) в растворителе R-113. При переходе к более длинному радикалу в ряду диацилпероксидов, эффективность иницирования уменьшается в последовательности ДАП-101 > ДАП-161 > ДАП-221.

Таким образом, после изучения синтеза, свойств, термического разложения и иницирующей способности представленных диацилпероксидов, выяснено, что в качестве инициаторов сополимеризации тетрафторэтилена и ФС-141 возможно использование любого из впервые полученных ДАП-101, ДАП-161 или ДАП-221, но предпочтительнее ДАП-101, имеющего наиболее короткую фторуглеродную цепь. Применение в процессе сополимеризации в качестве инициатора ДАП-101 позволило получить фторсополимер, по составу и свойствам максимально приближенный к целевому фторсополимеру – прекурсор иономера Nafion. Процесс сополимеризации прошел успешно с каждым из **новых** инициаторов в растворителях (RC316, МД-46), предложенных для этого синтеза **впервые**. В результате были получены образцы сополимера с разной эквивалентной массой (ЭМ). Следует подчеркнуть, что при радикальной сополимеризации тетрафторэтилена и ФС-141 в растворе с ростом концентрации инициатора состав сополимера (ЭМ) остается постоянным. На основе синтезированных сополимеров были получены мембраны по растворяющей технологии. Показано, что даже в воздушно-сухом состоянии сульфокислотные мембраны сохраняют молекулы воды, причем с увеличением количества сульфогрупп в мембранной пленке увеличивается ее водосодержание, и как следствие, протонная проводимость и физико-механические свойства. Мембраны, полученные с использованием новых перфтордиацилпероксидов, по своим свойствам не уступают, а в некоторых

случаях и превосходят характеристики NafionTM - одной из самых востребованных из ныне существующих мембран для производства топливных элементов, что свидетельствует о высокой **практической значимости** работы. Испытания образцов проводились во ФГУП «Центральном научно-исследовательском институте судовой электротехники и технологии» (ЦНИИ «СЭТ»), г. Санкт-Петербург. Практическая значимость работы подтверждена 2 патентами РФ на изобретения.

Проведённый частичный анализ трёх глав диссертации свидетельствует о глубине выполненного О. С. Базановой исследования. Можно выделить следующие наиболее интересные практические результаты исследования:

Базановой О.С. предложен метод создания новых отечественных сополимеров для ионно-обменных мембран с использованием в качестве сырья для инициатора полимеризации промежуточных продуктов или отходов производства одного из мономеров, а именно ФС-141. Используя данные отходы производства, возможно значительно упростить логистику производства сополимеров, улучшить экологические показатели производства ИОМ. Использование в качестве растворителей вновь предложенных РС-316 и МД-46 позволит в дальнейшем отказаться от озоноопасного R-113.

К диссертационной работе имеются **вопросы и замечания.**

- Глава 2. Все экспериментальные работы проводились (как указано в тексте) только с хладоном 113, в то время как в главе 3 обсуждаются возможность замены R-113 на другие растворители. Необходимо было бы подчеркнуть существенное отличие в проведении экспериментальных работ с вновь предложенными растворителями.

Стр.51. При изучении сополимеров, полученных при температуре выше 60⁰С и давлении 0,4 МПа в растворе R-113, методом ИК-спектроскопии в образцах обнаружены продукты присоединения к сополимеру фрагментов растворителя R -113... Как это удалось идентифицировать?

Стр.51. Определение состава продуктов термического разложения ПФДАП – не вполне корректно поставленный эксперимент, предварительно необходимо было провести «холостой опыт» на изучение возможных продуктов разложения

растворителей для дальнейшего исключения их из состава продуктов разложения ПФДАП.

Стр. 72. «Данные в табл. 3.4 приведены для фторангидрида ФС-161 и соответствующего ему пероксида ДАП-161». В табл. 3.4 приведены данные для всех синтезированных ДАП и соответствующих им фторангидридов. Нет полного соответствия данных таблицы и текста.

Стр. 83-84. Не рассмотрен характер примесей при определении констант скоростей разложения пероксидов.

Также в тексте диссертации в незначительных количествах встречаются опечатки и неудачные фразы.

Указанные замечания не снижают общей ценности работы и не влияют на главные выводы диссертации. Работа соответствует требованиям ВАК к кандидатской диссертации, в частности, требованиям пункта 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор, Базанова О.С., заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Рекомендации по внедрению результатов диссертационной работы

Теоретические положения работы могут быть включены в курсы лекций по химии высокомолекулярных соединений, физической органической химии на химическом факультете СПбГУ и СПбГИ (ТУ). Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательской практике ФГБУН ИНЭОС РАН, ФГБУ «НИИСК».

Заключение

Диссертация Базановой О.С. на тему «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров», является законченной научно-квалификационной работой экспериментально-прикладного характера, выполненной автором в области химии элементоорганических соединений на высоком научном уровне. Результаты опубликованы в рецензируемых научных журналах перечня ВАК и

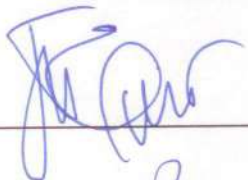
доложены на конференциях, известны специалистам. Автореферат диссертации полностью отражает содержание и выводы диссертационной работы.

По критериям научной новизны, актуальности, достоверности и надежности выводов, а также значимости для теории и практики диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9–14), утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор **Базанова Ольга Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Доклад Базановой Ольги Сергеевны по диссертации и Отзыв были заслушаны и обсуждены на совместном заседании научных сотрудников сектора полимерных наноструктурированных композиционных материалов (№2), лаборатории фтормономеров и низкомолекулярных фторполимеров (№16) и лаборатории физики эластомеров (№5) с участием членов Ученого совета (Протокол № 4 от «7» ноября 2024 г.).

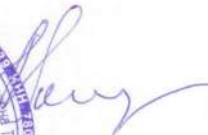
Отзыв подготовил:

заведующий лабораторией фтормономеров и низкомолекулярных фторполимеров (№16) ФГБУ «НИИСК», доктор химических наук (специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»)

 / Емельянов Геннадий Анатольевич/
«02» декабря 2024 г. Тел.+7(812)372-64-90 доб. 1425
e-mail: g.emelyanov@fgupniisk.ru

Подпись Емельянова Г.А. заверяю
Ученый секретарь ФГБУ «НИИСК»,
д-р техн. наук, профессор



 Л.Ю. Матвеева

Адрес: 198035, Санкт-Петербург,
ул. Гапсальская, д. 1, литера А
Телефон: +7(812) 372-64-90; e-mail: office@fgupniisk.ru

Исп. Матвеева Л.Ю.
Тел. +79045144274