

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Базановой Ольги Сергеевны «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности

1.4.7 - высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны посвящена изучению закономерностей радикальной сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (мономера ФС-141) в растворе с использованием в качестве инициаторов новых перфтордиацилпероксидов (ПФДАП) и экологически безопасного растворителя взамен озоноразрушающего 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана (R-113). Сополимер ТФЭ и мономера ФС-141 (Ф-4СФ) используется для изготовления протонпроводящих ионообменных мембран (ИОМ) топливных элементов – современных эффективных источников тока, применение которых способствует существенному сокращению использования в энергетике и на транспорте распространенных минерально-сырьевых ресурсов.

Актуальность работы не вызывает сомнений, она обусловлена тем, что разработка мембранообразующих материалов актуальна и важна ввиду востребованности отечественных мембранных материалов, широко используемых для разделения и очистки различных газов и жидкостей, в химических и электрохимических синтезах, в процессах водоочистки и других технологиях, но главным образом, при изготовлении ИОМ топливных элементов. Большинство ИОМ топливных элементов формируют из перфторированных сополимеров фторолефинов (чаще всего ТФЭ) и различных перфторвиниловых эфиров. Сополимеризация в растворе протекает в присутствии инициатора – перфторированного пероксида. Наличие в структуре пероксида атомов фтора позволяет значительно расширить рабочий температурный диапазон использования инициатора в процессах сополимеризации.

В промышленности для производства фторсополимеров в качестве инициаторов применяют ПФДАП, способные инициировать процесс при относительно низких температурах ($\sim 20\div 50$ °C). В настоящее время свойства ПФДАП, кинетика их термического разложения, а также реакционная способность в процессах радикальной сополимеризации изучены недостаточно. Исследования факторов, влияющих на проведение сополимеризации с использованием новых инициаторов, имеет большое практическое значение. Также важно выбрать подходящие растворители для проведения сополимеризации, чтобы заменить часто употребляемые для подобных процессов растворители, такие как R-113, производство которого во всем мире запрещено Монреальским протоколом как вещества, разрушающего озоновый слой.

Таким образом, разработка новых альтернативных ПФДАП, а также выбор растворителя для реакции сополимеризации ТФЭ с перфторвиниловыми эфирами является актуальной задачей для исследования и перспективным направлением совершенствования промышленного производства перфторполимеров и ИОМ на их основе. В связи с этим, диссертационное исследование Базановой О.С., направленное на решение этих задач, весьма актуально.

Научная новизна диссертационной работы Базановой О.С. заключается в том, что автором впервые синтезирован ряд ПФДАП линейно-разветвленного строения из промежуточных продуктов синтеза мономера ФС-141. Определены характеристики полученных ПФДАП, необходимые для использования их в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе. Кроме того, 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. Изучена скорость разложения новых перфторпероксидов при различных температурах в предложенных озоноберегающих растворителях. Произведен выбор оптимального растворителя,

отвечающего требованиям проведения сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 взамен запрещенного к применению озонопасного R-113. Изучены основные закономерности сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием новых иницирующих систем и озоносберегающих растворителей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Процесс получения сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 реализован на пилотной установке АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Получены партии сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием в качестве инициаторов новых ПФДАП, в качестве растворителей – гексафтордихлорциклобутана и перфторметилдиэтиламина. Из всех сополимеров, синтезированных с участием новых ПФДАП и в разных растворителях, были получены ИОМ, по своим свойствам не уступающие зарубежным аналогам. Испытания образцов проводились во ФГУП «Центральном научно-исследовательском институте судовой электротехники и технологии» (ЦНИИ «СЭТ»), г. Санкт-Петербург.

Структура диссертационной работы и её содержание. Диссертационная работа Базановой О.С. построена традиционным образом и состоит из трех основных глав, изложена на 120 страницах печатного текста и содержит: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы, включающий 108 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов, а также включает 53 рисунка и 22 таблицы.

Диссертационная работа Базановой О.С. представляет собой достаточное по объему и проведенным экспериментам научное исследование. Полученные результаты подтверждают актуальность использования сополимера Ф-4СФ, синтезированного с применением новых инициаторов и растворителей, для изготовления ионообменных мембран топливных элементов.

В **литературном обзоре** следует описание способов получения и свойств перфторированных пероксидов, наиболее часто применяемых в качестве инициаторов сополимеризации фторолефинов. Основное внимание уделено синтезу и свойствам известных ПФДАП, таких как перфтордипропионилпероксид (ПФДПП),

перфторди(п-бутил)пероксид (ПФБП), перфторди(-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодеканоил)пероксид (ДАП-6), перфторбензоил-пероксид (ПФБЛП), а также бис-(перфторциклогексаноил)пероксид (ДАП-Ц). Описана кинетика термического разложения вышеперечисленных ПФДАП. В результате определены преимущества и недостатки использования ПФДАП, применяемых ранее в качестве инициаторов радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе.

На основании аналитического обзора Базанова О.С. делает вывод о необходимости поиска альтернативных инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 и предлагает использовать промежуточные соединения стадии получения мономера ФС-141 в качестве сырья для синтеза ПФДАП.

В **экспериментальной части** содержится описание методик синтеза исходных веществ, анализ получаемых продуктов, указан перечень приборов, используемых в процессе исследования.

Основные результаты изложены в главе **«Обсуждение результатов»**, которая включает в себя девять разделов. В данной главе обсуждаются собственные экспериментальные данные автора, касающиеся методов получения новых ПФДАП и изучения их свойств, представлены результаты иницирующей активности вновь синтезированных пероксидов при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе. Приведены характеристики сополимера Ф-4СФ и ИОМ, полученных с применением в качестве инициаторов сополимеризации впервые синтезированных ДАП-101, ДАП-161, ДАП-221, а также новых растворителей. Полученные диссертантом результаты четко сформулированы в выводах.

По тематике исследования и по своему содержанию диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения (химические науки) по пунктам 2, 9 и 10. Автореферат и опубликованные научные труды полностью отражают содержание диссертации. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных трудов – 8 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК и

получены 2 патента, а основные результаты работ представлены на 6 всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов.

При общей положительной оценке, по диссертационной работе Базановой О.С. имеется ряд вопросов и замечаний:

1) по словам автора, сополимеризацию тетрафторэтилена и мономера ФС-141 в растворе прекращают при конверсии мономера ФС-141 20-25 % (стр. 21). Хотелось бы получить более развернутое объяснение, почему такая маленькая конверсия? Какими способами можно её повысить, поскольку возникают вопросы о рациональности ведения сополимеризации с экономической точки зрения.

2) стр. 28: схема обрыва реакционных цепей на рисунке 1.6 приведена некорректно.

3) стр. 56: для определения ЭМ сополимера тетрафторэтилена и мономера ФС-141 применяли метод «ИК Фурье-спектроскопии». Почему выбрали именно данный метод, ведь существуют и другие?

4) стр. 90: на приведенных графических зависимостях в логарифмических координатах не пояснено, что означают параметры C_0 и C .

5) в диссертации говорится о том, что мембраны, полученные из сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием новых инициаторов, планируется направить для производства ИОМ топливных элементов. В работе не сказано, проводились ли реальные испытания полученных мембран в топливном элементе. Если проводились, необходимо привести полученные данные, это послужило бы логическим завершением диссертационной работы.

6) в тексте диссертации в незначительных количествах встречаются опечатки и неудачные фразы.

Сделанные замечания не снижают ценности, значимости и положительной оценки выполненных в диссертационной работе исследований.

Диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны представляет собой завершённое исследование, выполненное на высоком уровне, имеющее большую научную и практическую значимость. По совокупности актуальности, научной

новизны и практической значимости диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров» является научно-квалифицированной работой и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, обозначенным в п.п. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), а её автор, Базанова Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Игумнов Сергей Михайлович



«15» ноября 2024

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Контактные данные:

Почтовый адрес места работы: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Телефон: +7985 727-80-25

Электронный адрес: igumnov@yandex.ru

Подпись Игумнова С.М. заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Гулакова Е.Н.