

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)

Разработка, изучение и применение ионообменных материалов связаны с их широким использованием в различных областях промышленности и жизнедеятельности человека. Мембранно-каталитические полимерные материалы на основе перфторированных полимеров благодаря своим уникальным свойствам применяются в качестве кислотных катализаторов в химической промышленности, в составе мембранных материалов для электролиза и обратного осмоса, при очистке сточных вод и т.д. Но одним из наиболее активно развиваемых в последние годы направлений становится изготовление на их основе топливных элементов. Использование ионообменных мембран позволяет создать малогабаритные, экономичные, надёжные и, главное, экологически чистые автономные источники электрической энергии.

Важнейшими перфторированными ионообменными мембранами являются аналоги созданной в 60-х гг. фирмой DuPont мембраны Nafion – полимерной перфторсульфокислоты. В СССР в конце 70-гг также была разработана аналогичная перфторированная мембрана МФ-4СК. Материалом этой мембраны является продукт гидролиза фторопласта Ф-4СФ – сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и мономера ФС-141 (перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида), получаемого по радикальному механизму в растворе. В качестве инициаторов используются перфторированные диацилпероксиды (ПФДАП), в основном бисперфторциклогексаноилпероксид (ДАП-Ц). В настоящее время производство ДАП-Ц в нашей стране отсутствует, а его возобновление требует больших технологических затрат. Все это делает поиск альтернативных инициаторов для производства сополимера Ф-4СФ весьма актуальным.

Диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны посвящена разработке новых инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141, получаемых из фторангидридов, образующихся на стадии получения мономера ФС-141 в качестве промежуточных и побочных продуктов. Среди преимуществ использования предложенных инициаторов сополимеризации, автор выделяет:

- наличие в них функциональной сульфонилфторидной группы и идентичное сополимеру Ф-4СФ линейно-разветвленное строение перфторуглеродного скелета, что позволяет получить данный сополимер и ионообменные мембраны на его основе с оптимальными характеристиками для изготовления топливных элементов;

- возможность всегда иметь необходимое количество сырья для синтеза инициатора, не используя дополнительной технологической линии и аппаратуры;
- инициаторы, полученные из промежуточных продуктов одной из стадий общего производства сополимера, не требуют дополнительного оснащения для хранения и транспортировки, что значительно снижает логистическую нагрузку на производство;
- возможность использования для синтеза инициаторов полупродуктов с одной из стадий общего производства в значительной степени повышает экологичность процесса.

Диссертационная работа Базановой О.С. изложена на 120 листах машинописного текста, имеет традиционную структуру, и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы и список цитируемых источников, состоящий из 108 наименований.

Во **Введении** автор обсуждает цели и задачи исследования, его актуальность, новизну и практическую значимость.

В **Литературном обзоре** подробно рассматриваются природа и свойства сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 (сополимера Ф-4СФ – типа Nafion), особенности его структуры, связанные с проявлением протонпроводящих свойств. Отдельно обсуждается процесс инициирования сополимеризации. Показано, что ПФДАП способны инициировать сополимеризацию при относительно низких температурах ($\sim 20\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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. Важно отметить, что автор предлагает подходящие растворители для проведения сополимеризации, чтобы заменить часто употребляемый для подобных процессов 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан (R-113, хладон 113), производство которого во всем мире запрещено Монреальским протоколом. Показано, что процесс получения фторопласта данного типа является низкотемпературным, поэтому растворитель участия в стадии передачи цепи не принимает и не влияет на состав сополимера.

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

В **Экспериментальной части** приведены описания применяемых методов синтеза и анализа изучаемых объектов. 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 **Обсуждение результатов** автор анализирует полученные экспериментальные данные, связанные с тем, что в процессе сополимеризации в качестве инициаторов были использованы три аналогичных ПФДАП, ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221, синтезируемые из фторангидридов ФС-101, ФС-161, ФС-221, образующихся на стадии получения перфторсульфомономера ФС-141 в качестве промежуточных и побочных продуктов. Синтез ПФДАП, основанный на реакции взаимодействия фторангидридов перфторкарбоновых кислот с пероксидом натрия, ведется в среде органического растворителя при низкой температуре. Органический растворитель обеспечивает большую однородность смеси, а также исключает гидролиз фторангидридов и образующихся пероксидов. Исследовано влияние условий синтеза на выход пероксидов и чистоту продуктов.

Отдельное внимание в работе уделяется изучению процесса термического разложения ПФДАП при рабочих температурах сополимеризации (30÷50)°С. Определен период полураспада инициатора. На основании кинетических исследований установлено, что в растворителях R-113, гексафтордихлорциклобутане (RC-316) и перфторметилдиэтиламинe (МД-46) процесс термического разложения диацилпероксидов ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 протекает по мономолекулярному механизму и описывается кинетическим уравнением первого порядка. Показано, что исследуемые инициаторы относятся к низкотемпературным и рабочий интервал их использования в качестве инициаторов находится в области 30 – 50 °С, что полностью отвечает условиям проведения сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141.

В работе исследован состав продуктов термического разложения диацилпероксидов в указанных растворителях для получения сведений о структуре радикалов инициаторов и их реакционной способности. Продукты взаимодействия всех исследуемых ПФДАП с растворителями R-113, RC-316 и МД-46 не выявлены ни для одного пероксида, что дает возможность сделать вывод о том, что любой из выбранных растворителей инертен к процессу. Первичным актом распада во всех растворителях является разрыв О-О связи, а далее С-С связи с выделением двуокиси углерода.

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

Таким образом, после изучения синтеза, свойств, термического разложения и иницирующей способности представленных ПФДАП, выяснено, что в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 возможно использование любого из впервые полученных ДАП-101, ДАП-161 или ДАП-221, но предпочтительнее ДАП-101, имеющего наиболее короткую фторуглеродную цепь.

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).

На основе синтезированных сополимеров были сформированы ионообменные мембраны. Мембраны, полученные с использованием новых ПФДАП, по своим свойствам не уступают, а в некоторых случаях и превосходят характеристики мембраны Nafion[™] - одной из самых востребованных из ныне существующих мембран для производства топливных элементов, что свидетельствует о высокой **практической значимости** работы.

Выводы, представленные в заключении диссертационной работы, соответствуют поставленным задачам, демонстрируют их успешное решение и полностью основаны на представленных данных.

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 отражает основные результаты, полученные в ходе работы, которые также были представлены на 6 международных и всероссийских научных конференциях и в 8 статьях в журналах, рекомендуемых ВАК, получены 2 патента РФ.

Если оценивать уровень диссертации, то его можно оценить как очень высокий. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность не вызывает сомнения. Текст диссертации логично написан, выдержан в научном стиле, легко читается, хотя и содержит некоторое количество опечаток и неточностей, не влияющих на общее впечатление.

Но, как и ко всякой хорошей работе, к работе О.С Базановой возникает ряд замечаний, или вопросов, которые не затрагивают принципиальных моментов работы и носят, скорее, дискуссионный характер.

1. Так, например, на стр. 16 автор пишет, что «Физические и химические свойства частично фторированных соединений мало изменяются по сравнению с их водородсодержащими аналогами». Это не так. С этой позиции частично фторированными соединениями можно считать фторметан (фреон R-41), дифторметан (фреон R-32), или трифторметан (фреон R-23), явно отличающиеся по свойствам от метана, а «частично фторированный» поливинилиденфторид, конечно, отличается по свойствам от полиэтилена.

2. На стр. 34, 35 автор употребляет термин «водный раствор пероксида щелочного металла». Возможно, это жаргон, но все-таки при реакции пероксида натрия с водой получается перекись водорода и гидроксид натрия, о чем ниже автор и пишет: «при использовании в качестве растворителя R-113, 30 % раствора пероксида водорода и 30 %-го водного раствора гидроксида натрия».

3. На стр. 58 и далее по тексту, например, на стр. 59, 60, 104 автор употребляет термин «раствор» сополимера. Так, на стр. 59 написано: «Из сухого гидролизованного сополимера готовили 3 – 4 %-й раствор в диметилформамиде (ДМФА)». Опять же это часто встречающийся жаргон, не имеющий отношения к природе получаемого «раствора». Истинных растворов полимеры типа Nafion не образуют. Т.н. «растворы» таких полимеров – это коллоидные системы, хотя получение ионообменных мембран из коллоидных растворов называют растворным методом.

4. К сожалению, в Выводах не акцентировано одно из основных достижений автора, которое в явном виде написано при обсуждении термического разложения диацилпероксидов, полученных из исходного сырья смеси фторангидридов, на стр. 84: «Учитывая полученные данные можно исключить необходимость тонкого разделения исходных перфторангидридов на индивидуальные вещества».

5. В работе присутствует избыточно много сокращений, не только затрудняющих восприятие текста читателем, но иногда и дезориентирующих автора. Так, например, на рис. 3.30 растворитель R-113 (международное название) обозначен как X113 (хладон113, отечественное сокращение).

6. Наконец, спорным является сама озоноопасность растворителя R-113, о чем часто пишется в работе и подчеркнуто в выводах. Несмотря на то, что Монреальский протокол запрещает производство R-113, как вещества, разрушающего озоновый слой, опасность хлорфторфреонов для озонового слоя в 80-х гг. была явно преувеличена, поскольку молекулярная масса и давление паров этих веществ не способствует даже их минимальной концентрации в атмосфере на высоте 20 км, а запрет на производство дешевых хладонов был всего лишь средством увеличения прибыли производителей дорогих фторфреонов.

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают значимости и положительной оценки диссертационной работы Базановой О.С.

Диссертационная работа Базановой Ольги Сергеевны «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (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, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории мембранного газоразделения
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева
Российской академии наук



Алентьев Александр Юрьевич
«29» ноября 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 6475927(*210); +7(916) 2016855;

e-mail: Alentiev@ips.ac.ru; : Alentiev1963@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.18 – Мембраны и мембранные технологии, химические науки

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Тел. +7(495) 954-42-67 ; e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись д.х.н., профессора Александра Юрьевича Алентьева заверяю

Ученый секретарь ИИХС РАН
д.х.н., доц. Ю.В. Костина

