

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «26» декабря 2024 г. № 13

О присуждении Базановой Ольге Сергеевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза фторсодержащих полимеров» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 24 октября 2024 года, протокол № 10, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Базанова Ольга Сергеевна, 1978 года рождения, в 2001 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Архангельский Государственный Технический Университет, г. Архангельск по специальности «Технология химической переработки древесины». С 2008 г. по 2015 г. проходила обучение в аспирантуре по специальностям 05.17.04 – «Технология органических соединений» и 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Кандидатский минимум был сдан в 2009-2024 годах. В настоящее время работает в должности научного сотрудника в Лаборатории 812 отдела 8 АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)».

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Химия и технология функциональных фторированных соединений» Акционерного общества «Российский научный центр «Прикладная Химия (ГИПХ)» (Россия, г. Санкт-Петербург) и была рекомендована к защите на заседании Ученого совета

Акционерного общества «Российского Научного Центра «Прикладная химия (ГИПХ)» 21 февраля 2024 г., протокол № 2.

Научный руководитель – Барабанов Валерий Георгиевич, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по НИО ХОС, Начальник отдела №8 АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», г. Санкт-Петербург.

Официальные оппоненты:

Игумнов Сергей Михайлович

доктор химических наук, заведующий лабораторией фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва.

Алентьев Александр Юрьевич

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», в своем положительном отзыве, составленном заведующим лабораторией фтормономеров и низкомолекулярных фторполимеров (№16), д.х.н. Емельяновым Геннадием Анатольевичем, и утвержденном ВРИО Директора Юровым Виталием Анатольевичем, подчеркивает важность задачи создания новых перспективных пленочных материалов на основе перфторированных сульфокислот, обладающих высокой протонной проводимостью, а также отмечает актуальность диссертационной работы Базановой О.С., посвященной перфторированным сульфосодержащим диацилпероксидам для синтеза фторсодержащих полимеров.

Автор диссертационной работы 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 мономеров 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. Изучены синтез, свойства, термическое разложение и иницирующие способности диацилпероксидов ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 (пероксидов, полученных из ФС-101, ФС-161, ФС-221, соответственно). 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 растворной 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 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.

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 ионообменных мембран. Использование в качестве растворителей вновь предложенных РС-316 и МД-46 позволит отказаться от озонопасного R-113.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие **вопросы и замечания**:

- Глава 2. Все экспериментальные работы проводились (как указано в тексте) только с хладоном 113, в то время как в главе 3 обсуждается 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 60°C 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 разложением 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 порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Базанова О.С., заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

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», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор **Базанова Ольга Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв к.х.н., заведующего отделом политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран ОАО «Пластполимер», Тимофеева Сергея Васильевича, положительный. Содержит следующие замечания и дискуссионные вопросы:

- 1) Отмечается опечатка в подписи к рис. 8 автореферата.
- 2) Автором не указано, проводился ли анализ конверсии в процессе синтеза полимера, что является важным при оценке экономической эффективности, возможно, перспективной технологии. Значительное набухание полимера в используемых растворителях может приводить к снижению конверсии по сравнению с традиционной технологией в хладоне-113.
- 3) В качестве перспектив развиваемого направления можно предложить автору выполнить детальное исследование, не выступают ли новые растворители регуляторами молекулярной массы. Знание ММ полимеров зачастую важно при их технологическом использовании. Высокие значения влагопоглощения мембран, приведенные в таблице 9, могут косвенно свидетельствовать о более низкой молекулярной массе полимеров в сравнении с традиционным полимером Ф-4СФ того же состава.

2. Отзыв д.х.н., профессора кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет им. Н.И. Лобачевского» Смирновой Ларисы Александровны, положительный. Содержит

следующие вопросы и замечания:

- 1) Какова может быть причина изменения константы скорости распада инициатора в различных растворителях?
- 2) С чем связано уменьшение эффективности инициирования при увеличении длины алкильного радикала инициатора?
- 3) С моей точки зрения при сравнении свойств инициаторов для использования в синтезе полимеров и возможного снижения их концентрации следует учитывать не только концентрацию образующихся радикалов (с. 14), но и эффективность инициирования (с. 17).

3. Отзыв к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Губановой Галины Николаевны, положительный, замечаний не содержит.

Соискатель Базанова Ольга Сергеевна имеет 8 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 2 патента РФ по теме диссертации. Основные результаты работы были представлены на 6 российских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов: XI Всероссийской конференции «Химия фтора» (Москва, ИНЭОС РАН, 2016 г.), на открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, ИНЭОС РАН, 2017 г.), на Межотраслевой научно - технической конференции на тему: «Роль электрохимии в развитии энергетики страны» (Севастополь, СГУ, 2018 г.), на V Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, СПбГИКиТ, 2018 г.), на IV Международной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (Санкт-Петербург, СПбГУПТД, 2018 г.), а также на Всероссийской научно-технической конференции «Наукоемкие технологии и перспективы применения фторорганических продуктов» (к 100-летию ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург, 2019 г.).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Базанова, О. С. Кинетика сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор (3, 6-диокса-4- метил-7-октен) сульфонилфторидом / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, С. В. Тимофеев // Журнал прикладной химии. – 2009. - Т. 82. - Вып.1. - с.113-116.
2. Базанова, О. С. Стадия инициирования процесса сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор (3, 6-диокса-4-метил-7-октен) сульфонилфторидом / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, В. В. Корнилов // Фторные заметки. – 2010. - № 6 (73). - с. 5-6.
3. Базанова, О. С. Синтез перфтордиацилперекисей и кинетика их термического разложения. Фторсодержащие мембранно-каталитические полимерные материалы и системы / О. С. Базанова, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов // Фторные заметки. – 2010. - № 6 (73). - с. 3-4.
4. Базанова, О. С. Фторопласт Ф-4СФ – синтез, свойства, применение / О. С. Базанова, А.С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов, В. В. Корнилов // Фторные заметки. – 2011. - № 2 (75). - с. 1-2.
5. Базанова, О. С. Влияние растворителей на сополимеризацию тетрафторэтилена и перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, В. Г. Барабанов, Б. Н. Максимов // Фторные заметки. – 2013. - № 3 (88). - с. 7-8.
6. Базанова, О.С. Применение перфторсульфонилпероксидов в производстве сульфосодержащего фторсополимера для ионообменных мембран / О. С. Базанова, А.С. Одинокоев, Н.В. Пеганова , В.Г.Барабанов // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2019. - № 48(74). - с. 84-90.
7. Базанова, О.С. Применение перфторметилсульфонилпероксидов в производстве фторполимеров Ф-4СФ и ионообменных мембран на их основе / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев, Н.В. Пеганова // Химические волокна. – 2019. – №2. – с. 22-29.
8. Базанова, О.С. Способы получения фторсульфонилперфторвиниловых эфиров / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев, Е.В. Ирисова, В.Г. Барабанов // Фторные заметки. – 2024. - № 1 (152). - с. 3-4.

Патенты:

1. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. 2412208 Российская Федерация : МПК С 08 F 214/00, С 08 F 2/04, С 08 F 2/06 / Базанова О. С., Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Лютикова Е. К. ; заявитель и патентообладатель - ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009126836/04 ; заявл. 13.07.2009; опубл. 20.02.2011.

2. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. 2412948 Российская Федерация : МПК С 08 F 2/06, С 08 F 14/26, С 08 F 214/26, С 08 F 14/18 / Базанова О. С., Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г. ; заявитель и патентообладатель ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009134581/05; заявл. 15.09.2009; опубл. 27.02.2011

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области исследования синтеза и свойств фторсодержащих соединений и полимерных материалов для применения в области мембранных технологий.

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-кисл (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 См·см⁻¹ при 80 °С, 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 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 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. 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 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 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 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.

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 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. У синтезированных диацилперекисей низкая температура распада, соответственно довольно трудно держать в руках, соответственно, как с ними можно работать? И как их хранить?
2. Содержание основного вещества – пероксида – как проверяли? Как я понимаю, вы провели синтез, очистить нельзя? Кристаллическую структуру определить не пробовали при перекристаллизации?
3. По поводу синтеза полимера, где вы анализируете эквивалентную массу. А о молекулярной массе сополимера какие есть представления? Какие-нибудь характеристики по вязкости? Я понимаю, что это очень сложная задача, не тем не менее, как-то вы с ней справляетесь?
4. У вас открыт 5 вывод, где написано, что протонная проводимость $0,1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и это превышает данный показатель у импортных аналогов, а вообще у Нафiona проводимость порядка $17 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.
5. Такая большая разница в константах сополимеризации чем обусловлена, у вас ведется синтез с одновременной загрузкой компонентов или с периодической?
6. Кто делает мономер? А растворитель где берется?
7. На слайде 14 вы сравниваете эффективность инициирования ваших инициаторов и получается, что они проигрывают ДАП-Ц. В чем тогда

смысл их использования вместо ДАП-Ц? И второй вопрос: В выводах вы приводите характеристики по проводимости. А можно сравнить с полимером, полученным с ДАП-Ц или это попытка импортозаместить с максимально приближенными характеристиками?

8. Скажите пожалуйста процесс гетерогенный идет у вас? Происходит осаждение полимера? Как выглядит реакционная масса?
9. Возникают ли проблемы, связанные с тепловыделением? Вопрос к тому, что фторполимеры часто делают эмульсионным способом. Осмысленно ли выбран растворный способ? Нельзя ли сделать такую технологию эмульсионной?
10. Вопрос касается таблицы перед выводами. Где представлены характеристики на прочность, протонную проводимость. Если сравнить данные с маркой Нафийон, какие будут цифры? И второй вопрос: в автореферате вы пишете, что полимеры с большим количеством функциональных групп часто разрушаются при набухании и могут даже раствориться при влагопоглощении 48-49%, а ваш образец сохранил целостность? И вы привели прочность при разрыве, а удлинение при разрыве не определяли? Насколько хрупким получается материал?

Соискатель Базанова О.С. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Пероксиды синтезируются только в среде органического растворителя, получаются в виде растворов, хранятся при пониженной температуре - 18° в морозильной камере. Мы проводили испытания при таком хранении они сохраняют свою концентрацию довольно долго. Через один месяц она не меняется. Поэтому если правильно их хранить, пользоваться можно долго, а если не соблюдать условия хранения, конечно, они разлагаются уже при комнатной температуре.
2. Можно почистить перекристаллизацией, только делать это нужно очень осторожно, соблюдая технику безопасности. Пероксид необходимо

выделить из раствора, для идентификации мы это все делали. Нужно еще отметить, что идентификация пероксидов в принципе затруднена. Хроматографические методы не применимы так как под воздействием температуры пероксиды разлагаются прямо в оборудовании. Для идентификации применимы только методы ЯМР спектроскопии. Нет, кристаллическую структуру не пробовали определить при перекристаллизации.

3. Я могу сказать, что молекулярную массу сополимера мы не определяли, так как не имеем технической возможности. Здесь я могу сказать, что ее в общем-то не удалось определить никому, даже Dupont. Хотя работа над этим ведется постоянно. Основываясь на научных работах и статьях АО «Пластполимер» - организации, с которой мы тесно сотрудничаем в своем городе. Они пытались определить молекулярную массу сополимера седиментационным методом с помощью ультрацентрифуги, и из них получились результаты (у сополимера типа Nafion) с очень большим разбросом по молекулярной массе от 12 млн до 25 млн углеродных единиц, т.е. сополимер очень высокодисперсный. Но работа в этом направлении ведется, в т.ч. нами, но пока определить ММ не удалось. Вязкость в своей работе я не определяла.
4. У Нафiona разные марки, мы сравнивали с образцами, полученными в тех же условиях.
5. Жидкие компоненты загружаются в реактор одновременно, т.е. мономер, растворитель и раствор инициатора, а тетрафторэтилен подается непрерывно, т.е. рабочее давление поддерживается непрерывной подачей тетрафторэтилена.
6. Производством мономера плотно занимается наша организация. Мы можем сами синтезировать мономер ФС-141, конечно, не в промышленных масштабах пока. Но технология производства мономера у нас есть, мы ее используем. Растворитель, как я указала на слайде. МД-46 – это наш растворитель, он идет как отход электрохимического производства, а РС-316 идет в качестве отхода ЗАО «Астор» соседнего

предприятия, которое находится с нами на одной территории и с которым мы сотрудничаем. Поэтому можем иметь растворитель в необходимом количестве.

7. В настоящее время возможности использовать ДАП-Ц нет, так как данный инициатор не производится в нашей стране. Раньше производили в Перми, сейчас производство остановлено. Поэтому инициатор надо чем-то заменять. Кроме того, структура ДАП-Ц имеет циклический скелет, а наши инициаторы перфторированные, сульфосодержащие, линейные будут упорядочивать структуру сополимера. Кроме того, добавляются дополнительные сульфогруппы, которые будут повышать проводимость мембраны на основе этого сополимера.
8. Сополимер высаждается после остановки хлорорганическим растворителем. Реакционная масса вязкая, гелеобразная.
9. Наш сополимер можно получить и растворным и эмульсионным способом, но это две разные технологии. Использовать наши инициаторы в эмульсионном способе нельзя. Там совершенно другие компоненты. У каждого способа свои достоинства и недостатки. Это два равноценных способа. Мы рассматриваем растворный.
10. Здесь надо сказать, что работать над качеством наших мембран еще предстоит долгое время. По протонной проводимости они несколько превышают показатели у импортных аналогов, а по прочности уступают. Здесь необходимо найти баланс между этими двумя показателями, чтобы получить хорошую протонпроводящую мембрану.

Исследование Базановой О.С. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки и технологии в области синтеза и исследования свойств фторсодержащих полимерных материалов и мембран на их основе.

Диссертационный совет считает, что диссертация Базановой О.С. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от

24.09.2013г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 26 декабря 2024 г., принято решение за разработку условий синтеза и получение сополимера 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; за выбор оптимального озоносберегающего растворителя (взамен озоноопасного растворителя R-113), используемого как при синтезе ПФДАП, так и при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141, а также за изучение основных закономерностей и оптимизации условий сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием новых инициаторов и растворителя, присудить Базановой Ольге Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 14 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, воздержавшихся нет.

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

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

26.12.2024 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович