

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу

Афонины Павла Дмитриевича

«Термодинамика терполимеров монооксида углерода и α -олефинов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Афонины Павла Дмитриевича представляет собой научно-квалификационную работу, посвященную комплексному исследованию термодинамических свойств терполимеров монооксида углерода с этиленом и α -олефинами, а именно: пропиленом и бутеном-1 в качестве третьего мономера, в широкой области температур, термодинамических характеристик их синтеза, их фазовых и физических переходов, закономерностей изменения этих свойств в зависимости от состава терполимеров.

Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку изученные терполимеры на основе монооксида углерода и различных α -олефинов представляют собой относительно новый класс полимерных материалов с весьма перспективным комплексом свойств (высокой механической прочностью и износостойкостью, устойчивостью к различным кислотам, щелочам и растворителям, термической стабильностью, хорошими газобарьерными характеристиками и стойкостью к УФ- и γ -излучениям, биоразлагаемостью и т.д.), что позволяет найти их широкое применение в таких областях как электротехника, машино- и приборостроение, медицина, создание защитных покрытий и пищевой упаковки.

Исследования, направленные на установление взаимосвязи физико-химических свойств со строением и составом полимеров, представляют собой одну из важнейших задач современной химической науки. Данные о термодинамических свойствах полимерных материалов широко используются при разработке и проектировании промышленных процессов их синтеза и

переработки, а также поиска путей наиболее рационального использования. Выявленные зависимости их термодинамических характеристик от состава, физических состояний и температуры открывают возможности прогнозирования свойств неизученных, а в некоторых случаях еще и не полученных полимеров данного класса. Проведенное диссертантом комплексное исследование позволит восполнить пробел в существующих базах термодинамических данных и обеспечит набор информации, необходимой для расчетов фазовых и химических равновесий с участием исследованных терполимеров.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов.

Автором диссертационной работы методами прецизионной адиабатической и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии впервые получен набор экспериментальных данных о значениях теплоемкостей, температур и энтальпий физических превращений шести образцов терполимеров монооксида углерода с этиленом и пропиленом или бутеном-1 в области температур 6–(350–570) К. Изучена природа обнаруженных фазовых и физических превращений; методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания пяти изученных образцов терполимеров, рассчитаны энтальпии их сгорания и термодинамические параметры образования при $T = 298.15$ К; получен массив стандартных термодинамических функций терполимеров в широком диапазоне температур; получен комплекс стандартных термодинамических параметров сополимеризации монооксида углерода с этиленом и пропиленом или бутеном-1 в широком температурном интервале; выявлены зависимости термодинамических свойств изученных терполимеров от концентрации третьего мономера и структуры макромолекул.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования комплекса полученных термодинамических данных при составлении справочных изданий и специальных курсов лекций, а также в технологических и теплофизических расчётах процессов синтеза и переработки изученных терполимеров.

Достоверность полученных результатов Достоверность полученных в диссертации результатов основывается на использовании надежных экспериментальных методов исследования термодинамических свойств веществ на калориметрическом оборудовании, высокой воспроизводимости и взаимной согласованности полученных экспериментальных значений физико-химических свойств, современных методах обработки результатов измерений. Кроме того, достоверность подтверждается широкой апробацией работы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, из них четыре – индексируемых в Web of Science и Scopus, кроме того, результаты работы были представлены на международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Диссертационная работа Афолина П.Д. изложена на 227 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, списка литературы и приложения, которые содержат в себе 50 рисунков и 68 таблиц в основном тексте, а также 12 таблиц и 9 рисунков в приложении.

В главе 1 приводится литературный обзор, в котором кратко рассмотрены основные методики синтеза терполимеров и достаточно полно проанализированы данные о термодинамических свойствах двойных сополимеров монооксида углерода с различными мономерами (такими, как циклические и ациклические олефины, диены и стирол), а также данные о термодинамике процессов синтеза этих сополимеров. В той же главе представлены имеющиеся в настоящий момент в научной литературе данные о термодинамике терполимеров монооксида углерода и α -олефинов, большая часть из которых была получена методом ДСК и носит скорее качественный, а не количественный характер. Эти данные, кроме того, плохо поддаются систематизации и не позволяют выявить зависимости термодинамических свойств терполимеров от структуры и концентрации третьего мономера.

Во 2-ой главе приведены характеристики и подробное описание калориметрической аппаратуры, использованной автором в своей работе, и методики обработки полученных экспериментальных данных. Всё представленное оборудование, без сомнений, позволяет выполнять калориметрические измерения с высокой точностью, надёжность результатов которых не вызывает сомнений.

Изученные Афониним П.Д. образцы терполимеров были охарактеризованы различными методами, а именно ЯМР, ИК-спектроскопией, элементным анализом и порошковой рентгенографией, что позволило охарактеризовать их с точки зрения структуры и состава.

В главе 3 подробно представлены и обсуждены полученные диссертантом результаты изучения температурных зависимостей теплоёмкости в широком диапазоне температур, и определения термодинамических параметров фазовых и физических превращений, определения энергии сгорания терполимеров. Здесь же представлены массив полученных стандартных термодинамических функций, значения термодинамических параметров образования терполимеров при $T = 298.15$ К и их синтеза в широком диапазоне температур.

Среди основных закономерностей, установленных автором, следует подчеркнуть следующие:

- выявлены линейные зависимости теплоёмкости, стандартных термодинамических функций терполимеров от содержания третьего сомомера, позволяющие прогнозировать соответствующие свойства для других составов;
- показано, что абсолютные значения энтальпии сгорания, а также энтропии образования терполимеров линейно возрастают с увеличением содержания пропановых или бутановых фрагментов;
- изменение энтальпии и энергии Гиббса сополимеризации от содержания третьего сомомера имеет характер, отличный от линейного.

Положительно характеризуя работу в целом, следует сделать следующие замечания:

1. В экспериментальной части даются литературные ссылки на описание конструкции установок и методики эксперимента, а затем идет подробное их описание, что является излишним.
2. В главе 2 диссертации, при описании методик обработки результатов эксперимента сказано, что значение энтропии плавления было рассчитано как отношение энтальпии плавления к температуре плавления. Вместе с тем для образцов терполимеров с содержанием бутановых дефектов 10.7 и 14.6% присутствуют два пика плавления. Из текста диссертации непонятно, как рассчитывалась энтропия плавления в данном случае.
3. По тексту всей диссертации Адиабатическая Вакуумная Калориметрия обозначается как АВК –кириллицей, а Дифференциальная Сканирующая Калориметрия – DSC –латиницей. Особенно нелепо это выглядит, когда обе аббревиатуры используются вместе.
4. Во второй главе, где описывается проверка надежности работы калориметрической установки, в таблицах, содержащих паспортные и полученные автором значения теплоемкости меди и бензойной кислоты (стр. 83 и 85) можно найти одинаковые значения теплоемкости паспортные и авторские. Но в соседней колонке «дельта», обозначающая разницу между ними, имеет ненулевое значение.
5. На стр. 86 описано исследование плавления н-гептана 100% чистоты. Только в конце параграфа при объяснении различия между найденной температурой плавления н-гептана и опубликованной НБС США, можно понять, что гептан был 99.748% чистоты.
6. На стр. 122 написано, что $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ –энтальпия плавления определялась по данным трех ДСК измерений: 1.25, 1.14, 1.09 кДж/моль и составляет 1.16 ± 0.06 кДж/моль. Непонятно откуда взялась величина ошибки, если из трех измеренных величин, две не укладываются в доверительный интервал. Такая же ошибка повторяется на стр. 137-138 и 145.

7. Аналогичная ситуация на стр. 131, но, кроме того, здесь $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ не является средней величиной из трех измерений.

8. В диссертации есть опечатки, орфографические и стилистические ошибки.

Приведенные замечания и рекомендации носят частный характер и не снижают научную значимость и ценность полученных диссертантом результатов, а также не ставят под сомнение достоверность сделанных им выводов.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертационной работы. Надежность полученных в работе термодинамических параметров не вызывает сомнений, их можно рекомендовать для использования при составлении справочных изданий для образовательных учреждений и промышленных лабораторий.

Афониным П.Д. выполнено оригинальное, законченное научное исследование. Задачи, поставленные диссертантом, полностью выполнены; сформулированные по результатам работы выводы и положения достоверны и обоснованы. Диссертация хорошо оформлена и написана грамотным научным языком и представляет собой научно-квалификационную работу в области физической химии.

Диссертационная работа Афонины П.Д. соответствует п. 2 («Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов») и п. 11 («Физико-химические основы процессов химической технологии») паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Работа Афонины П.Д. «Термодинамика терполимеров монооксида углерода и α -олефинов» полностью соответствует п. 9-14 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в редакции от 02.08.2016), а ее автор,

Афонин П.Д. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент
Ведущий научный сотрудник ИМХ РАН,
доктор химических наук по специальностям
02.00.08 - химия элементоорганических
соединений, 02.00.04 - физическая химия
10 октября 2018 года

Михаил Павлович
Бубнов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-445, ул. Тропинина, д. 49
Эл. почта: bmr@iomc.ras.ru Тел. +7 (831) 462-76-82

Подпись М.П. Бубнова заверяю
ученый секретарь ИМХ РАН
к.х.н.
10 октября 2018 года



К.Г. Шальнова