

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шевелевой Елены Евгеньевны «Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Диссертация Шевелевой Елены Евгеньевны посвящена разработке новых полимерных материалов сверхнизкой плотности, востребованных для высокотехнологических применений. Тематика работы нетривиальная. Поэтому оценку работы целесообразно предварить преамбулой.

Классическая теория образования поликонденсационных сеток по схеме $A_n + B_m$, где А и В – сомомеры с комплементарными группами, n и m – их функциональность, оперирует термином «критическая конверсия гелеобразования», которую можно рассчитать, исходя из мольного соотношения мономеров и функциональных групп. При этом, теоретический анализ ситуации, когда процесс идет при сверхнизких концентрациях, в литературе отсутствует. Можно лишь предполагать, что при сверхнизких концентрациях мономеров на гель-точку будет оказывать влияние образование циклов, приводящая к сдвигу гель-точки к большим конверсиям. Кроме того, образование геля во всем объеме обычно является результатом спинодального распада системы, когда в системе происходит мгновенное изменение фазового состояния, когда фигуративная точка мгновенно должна попасть глубоко под «купол» зоны нерастворимости на фазовой диаграмме полимер-растворитель. Для очень разбавленного раствора такую ситуацию представить трудно, так как эта точка находится практически почти при нулевой концентрации полимера. Поэтому задача, поставленная в рецензируемой работе, кажется крайне трудновыполнимой. Тем не менее, эта задача не только поставлена, но и блестяще решена.

Цель диссертационного исследования заключается в разработке метода получения диано-формальдегидного (ДФ) аэрогеля низкой плотности на основе прекурсора – диано-формальдегидного (ДФ) геля.

Актуальность работы не вызывает сомнений. Во-первых, она связана с конкретным и важным практическим применением в области экспериментальной физики, для которого имеются готовые технические требования. Во-вторых, результаты по синтезу полимерных аэрогелей интересны в фундаментальном аспекте, и кроме того, обязательно будут востребованы в других областях.

Для достижения поставленной общей цели автором поставлены задачи исследования, заключающиеся в выяснении конкретных деталей механизма процесса на каждой из его стадий - приготовления реакционного раствора, разбавления, формирования геля, замены растворителя до сушки конечного продукта.

Научная новизна исследования вполне очевидна и заключается в том, что впервые показана возможность получения аэрогеля низкой плотности на основе бис-фенола А и формальдегида, экспериментально определен концентрационный предел (1 мг/мл) формирования геля, определены температурно-временные условия получения геля из раствора смолы низкой концентрации; исследован механизм образования геля такого типа: впервые получено прямое свидетельство формирования структуры в результате диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации; исследована ключевая роль дополнительно вводимого формальдегида как компонента, реагента, участвующего в образовании пространственной структуры полимера регулятора рН среды. Прослежены корреляции структурно-свойства, предложена оригинальная методика сушки гидрогеля сверхкритическим CO_2 .

Практическая значимость работы. Получен аэрогель арилформальдегидного типа с наиболее низкой на сегодняшний день

плотностью (до 11 мг/см³). Полученные в работе результаты могут быть использованы для создания лазерных мишеней, а также для создания материалов для суперконденсаторов и носителей катализаторов. В ходе работы апробирована сконструированная установка сверхкритической сушки. **Структура и объем работы.** Диссертация построена по традиционному формату и содержит введение, обзор литературы, 2 главы результатов и обсуждения, заключения, списка сокращений, списка литературы. Работа изложена на 135 страницах текста, содержит 18 рисунков, 14 таблиц, 12 схем и список литературы из 163 наименований.

Во **введении** отражены актуальность, цели и задачи исследования.

В **литературном обзоре** рассмотрены литературные данные по синтезу, структуре и свойствам аэрогелей. Рассмотрены физико-химические особенности процесса поликонденсации, осложненные фазовым распадом. На примере получения резорцин - формальдегидного аэрогеля рассмотрен механизм образования сшитой структуры получения сшитой структуры геля и аэрогеля. Следует отметить удачное в обзоре сочетание как чисто химического поликонденсационного аспекта, так и части, связанной с анализом фазовых диаграмм, что оказалось совершенно необходимым для решения задач, поставленных в диссертации.

Перечислены факторы, определяющие сплошность и плотность сетки аэрогеля и ее характеристики (пористость, размер частиц, размер пор). Это строение исходного фенола, рН среды, тип катализатора. Отмечена важность метода удаления растворителя, в частности, успешность использования для этой стадии сверхкритической сушки. Приведены немногочисленные ссылки на использование бис-фенола А для приготовления аэрогелей.

В главе 2 «**Экспериментальная часть**» описаны методики получения ДФ смолы, ДФ зольей, гелей и аэрогелей, методики подготовки образцов для проведения физико-химических исследований и краткие методики этих исследований: эксклюзионной хроматографии, динамического

и статического рассеяния света, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

В главе 3 Обсуждение результатов представлены оригинальные результаты проведенных исследований. Она состоит из 5 разделов.

В первом разделе автором приведено обсуждение четырех возможных вариантов получения преполимера – раствора диано-формальдегидной смолы, в том числе, при варьировании соединения- источника формальдегида и температурного режима. В результате анализа данных выбран оптимальный вариант проведения первой стадии процесса. Во втором разделе автор обсуждает результаты отверждения концентрированного раствора смолы при нагревании.

Раздел 3 посвящена получению геля из разбавленного раствора при нагревании в автоклаве. В этой части продемонстрирована возможность получения сплошного геля путем введения избыточного количества формальдегида. Именно этот подход обеспечил успешное достижение цели – получение аэрогеля при очень низкой концентрации исходных реагентов – порядка 0.1 мас.%. Изучено влияние на гелеобразование концентрации смолы, источника формальдегида и его концентрации. С привлечением модельных реакций установлено, что в процессе гелеобразования изменяется рН среды, что негативно влияет на формирование геля.

Раздел 4 главы 3 посвящена изучению структуры конечного аэрогеля и его свойств и сделаны предположения о химической структуре входящих в единую полимерную цепь фрагментов.

Методом низкотемпературной адсорбции азота и криптона (БЭТ) и капиллярной конденсации азота (БДХ) определена пористость аэрогеля оценена. Топология сетки аэрогеля исследована методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Приводятся экспериментальные данные, полученные методами СЭМ и ПЭМ, касающиеся усадки аэрогеля, определения плотности и среднего диаметра пор. Сделан вывод о сложной иерархической структуре аэрогеля, в которой микро-, мезо- и макропоры.

В разделе 5 представлены экспериментальные результаты, полученные методами ГПХ (на начальном этапе), статического и динамического светорасеяния и электронной микроскопии, по изучению механизма структурирования разбавленного раствора смолы при высокотемпературном отверждении в растворе. На основании этих данных сделан вывод о том, что конечный сетчатый каркас гидрогеля представляет собой результат диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации, ведущей к гелеобразованию.

В **Выводах** вполне адекватно подведены итоги обсуждения результатов.

Оценивая работу в целом, можно констатировать, что диссертационная работа Шевелевой Е. Е. выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней безусловно виден большой творческий компонент.

Помимо экспериментального мастерства и широкого научного кругозора, включающего знания в области органической, физической, полимерной и коллоидной химии, автором проявлена незаурядная интуиция и вера в свои силы.

По содержанию диссертационной работы написаны 3 статьи, все - в журналах WoS, Результаты изложены также в виде более 10 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях. Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание диссертации.

По работе имеются следующие замечания:

- 1) Возможно, следовало представить первичные данные ГПХ и ЯМР в несколько большем объеме.
- 2) В автореферате для неподготовленного читателя несколько необычно звучит температура обработки **водного** раствора преполимера на второй стадии, а именно, 220°C, при этом не указано, какое избыточное давление в автоклаве необходимо для обработки. Хотелось бы узнать мнение автора, почему необходим столь жесткий температурный режим? Какой процесс,

протекающий именно при этой температуре, является ключевым для успеха получения жесткой не релаксирующей сетки, образующейся при этом во всем объеме? Происходит ли сразу единовременное формирование такой сетки или образование ее идет все-таки в две стадии – образование первичной сетки из рыхлых агрегатов с последующим ее ожесточением? Можно ли оценить конверсию гидроксиметильных групп?

3) В автореферате под рисунком распределения интенсивности рассеяния от размера частиц использованы термины «быстрая» и «медленная мода», которые относятся к единичным частицам и агрегатам. Необходимо дать пояснение, к какой скорости какого процесса имеется в виду?

4) Не вполне удачным, с нашей точки зрения, является термин, использованный в названии работы для обозначения объекта исследования «...аэрогели на основе арилформальдегидов...». С нашей точки зрения, лучше было бы использовать тривиальное название «фенолформальдегидные смолы на основе бис-фенола А и формальдегида»

5) В работе имеются неизбежные опечатки.

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку работы.

Диссертация Е.Е. Шевелевой является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено решение важной проблемы химии высокомолекулярных соединений: разработан способ получения сверхнизкоплотных полимерных аэрогелей на основе диано-формальдегидной смолы с рекордными характеристиками, востребованный на практике.

Диссертационное исследование Е. Е. Шевелевой по своему содержанию соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения п. 2 «Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и

динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм».

Считаю, что диссертация Е.Е. Шевелевой ««Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14) в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор, Шевелева Елена Евгеньевна, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, проф.

Заведующий лабораторией термостойких термопластов
ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С.Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

КУЗНЕЦОВ Александр Алексеевич,

Контактные данные:

тел.: +7(495)3325823, e-mail: kuznetsov@ispm.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докт. диссертация 02.00.06

Адрес места работы:

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.70.

ФГБУН Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

тел.: +7(495)332-58-27, +7(495)335-91-00

e-mail: getmanovaev@ispm.ru

Подпись проф. Кузнецова Александра Алексеевича подтверждаю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН,

к.х.н.

Е.В. Гетманова 20.05.2021

