

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Шевелевой Елены Евгеньевны на тему «Особенности получения и свойства  
аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов»,  
представленной на соискание  
учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Поиск условий структурирования, приводящих к образованию высокопористых материалов низкой плотности, открывает широкие перспективы их применения в каталитических и сорбционных процессах, изготовлении суперконденсаторов и любых заинтересованных отраслях промышленности. Поэтому разработка путей к получению аэрогелей на основе полимеров является фундаментальным и практически значимым направлением, что отражает **высокий уровень актуальности темы диссертации Е.Е. Шевелевой**, направленной на синтез подобных материалов из широкодоступных исходных веществ.

Диссертационная работа (изложена на 135 страницах и включает 18 рисунков, 14 таблиц, 12 схем) состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов эксперимента и их обсуждения (глава 3), выводов, списка сокращений и условных обозначений, благодарностей и списка литературы (163 библиографические ссылки). Диссертационная работа построена традиционно и является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно от обозначения цели и задач до разработки методик проведения экспериментов, их реализации, интерпретации данных, написания научных трудов, обсуждения полученных результатов и формулирования выводов.

Во введении дана общая характеристика диссертации, обозначена актуальность темы, сформулирована цель, научная новизна, практическая значимость работы, отмечены основные положения, выносимые на защиту,

даны сведения об апробации работы и достоверности результатов, личном вкладе автора, структуре работы и публикациях по теме диссертации.

В главе 1 проведен глубокий критический анализ литературных данных по получению аэрогелей низкой плотности: описаны требования, предъявляемые к низкоплотным аэрогелям, используемым в качестве лазерных мишеней, рассмотрены химические превращения, протекающие при поликонденсации фенолов и формальдегида. Уделено внимание механизмам фазового распада полимерного раствора, способам удаления растворителя из геля, обосновано применение сверхкритической сушки с использованием углекислоты, рассмотрено влияние условий получения гелей и аэрогелей на морфологию внутренней пористой структуры. В отдельном разделе этой главы описано использование диана для получения полимерных аэрогелей. Литературный обзор раскрывает разнообразные аспекты исследований, связанных с получением арилформальдегидных аэрогелей низкой плотности и отражает уровень современных достижений в этой области.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальной части работы. В этой главе приведены используемые методики синтеза и анализа растворов дианоформальдегидной смолы, зелей, гелей и аэрогелей. Коротко даны описания приборов, используемых для характеристики свойств получаемых продуктов. Глава 3 является ключевой и затрагивает комплекс вопросов, касающихся особенностей получения дианоформальдегидных аэрогелей низкой плотности. Глава состоит из пяти разделов. В первом - описана начальная стадия формирования гелей: получение дианоформальдегидной смолы оптимальным способом. Во втором разделе кратко предоставляются сведения о получении гелей из концентрированной смолы при ее термическом отверждении. В третьем разделе описаны условия гелеобразования при термическом отверждении из разбавленных растворов дианоформальдегидной смолы: обсуждаются протекающие химические реакции, сделан акцент на использование избытка формальдегида, вводимого в раствор перед гелеобразованием. В четвертом разделе предлагаются данные по получению,

строению и свойствам низкоплотного дианоформальдегидного аэрогеля. Показано, что при выбранных условиях формируется аэрогель с минимальной усадкой и рекордно низкой плотностью. Пятый раздел посвящен изучению механизма структурирования в разбавленном растворе дианоформальдегидной смолы, подчеркнута роль дополнительно вводимого количества формальдегида для образования пространственной полимерной сетки. Исследование проведено с привлечением методов ГПХ, статического и динамического рассеяния света и электронной микроскопии.

**Выводы, сформулированные по диссертационной работе Е.Е. Шевелевой, подтверждены современными экспериментальными химическими и физико-химическими методами исследования, являются внутренне непротиворечивыми, достоверными и не вызывают сомнений.**

**Автореферат отражает содержание диссертации.**

Цель, задачи, методология и выводы диссертационной работы Е.Е. Шевелевой в полной мере соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – **Высокомолекулярные соединения в областях исследований пп. 1, 2, 3, 4 и 9.**

Детальное рассмотрение содержания диссертации позволяет заключить, что ее **научная новизна состоит в следующем:** предложен механизм структурирования продуктов конденсации диана и формальдегида, обеспечивающий образование гелей, сушкой которых получены материалы с минимальной плотностью  $11 \text{ мг/см}^3$ ; показано наличие порогового значения концентрации сомономеров в системе, меньше которой образования сплошного полимерного геля оказывается невозможным; установлено формирование структуры диан-формальдегидного геля в результате диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации; выявлена фундаментальная роль процессов гидроксиметилирования и дегидроксиметилирования диана и его олигомеров в процессах формирования гелей; научно обоснована необходимость применения избытка формальдегида при формировании гелей для последующего получения аэрогелей.

**Практическая значимость диссертационной работы** состоит в разработке аэрогелей, которые имеют значительные перспективы применения в качестве лазерных мишеней, носителей активного слоя в гетерогенном катализе, а также могут стать основой новых технологических решений в области разработки новых конструкций суперконденсаторов. Практическая значимость диссертации подтверждается получением по ее результатам одного патента.

**Результаты диссертационной работы Е.Е. Шевелевой опубликованы в 16 научных трудах, в том числе в трех изданиях рекомендованных ВАК, индексирующихся базами данных Web of Science и Scopus, десяти тезисах докладов, одном патенте и двух статьях в сборниках докладов. По количеству и качеству опубликованных работ, а также уровню апробации, диссертационная работа Шевелевой соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.**

Несмотря на высокий уровень диссертации Е.Е. Шевелевой, имеются следующие замечания и пожелания:

1. несмотря на тщательное редактирование рукописи диссертации она не лишена нескольких опечаток и редакторских неточностей. Например, на стр. 97 в размерностях физических величин степени оказались набранными «в строчку», а не верхним индексом; в схеме 12 на атоме кислорода указан лишний отрицательный заряд; в подписи к рисунку 4 следовало бы указать температуру, при которой была получена каждая кинетическая кривая (хотя температуры указаны при обсуждении кинетических кривых);

2. из механизма, приведенного на схеме 12, следует, что скорость дегидроксиметилирования должна быть пропорциональна концентрации гидроксид-ионов, что противоречит комментарию к этой схеме на стр. 80 диссертации: «при конденсации этих функциональных групп происходит накопление формальдегида и его диспропорционирование, что в свою очередь снижает основность среды, тем самым способствуя дегидроксиметилированию»;

3. при обсуждении роли избытка формальдегида в формировании полимерной сетки из сильноразбавленных водных сред не учитывается возможность образования олигооксиметиленовых фрагментов между узлами сетки, хотя это предположение также могло бы объяснить многие из наблюдаемых эффектов. Это обстоятельство является рекомендацией и не снижает научной значимости обсуждения механизма формирования сеток при конденсации диана и формальдегида в разбавленных растворах, выполненного Е.Е. Шевелевой;

4. при обсуждении конденсации диана и формальдегида не лишней была бы регистрация ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров реакционной системы, что позволило бы углубить развиваемые Е.Е. Шевелевой представления о строении олигомерных продуктов и украсило бы диссертацию;

5. на стр. 73 было бы полезно привести фотографии образующихся гелей и продуктов их сушки, которые бы показали наличие упомянутых в тексте макроскопических дефектов в образцах;

6. не лишним было бы проведение количественных расчетов для кинетических кривых реакции Каннищаро, приведенных на рисунке 4, хотя, вероятно, это не относится непосредственно к теме диссертационной работы.

Перечисленные замечания не затрагивают концептуальной сущности диссертации, носят преимущественно характер рекомендаций, не снижают высокого уровня работы Е.Е. Шевелевой и исключительно положительного впечатления о ее содержании. По совокупности научной новизны, практической значимости и актуальности, диссертация Е.Е. Шевелевой «Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений в отрасли разработки полимерных аэрогелей и установления закономерностей синтеза полифункциональных олигомеров, образующихся при конденсации диана и

формальдегида, и соответствует критериям п. 9. Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её Автор – Шевелева Елена Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), заведующий Кафедрой биоматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»



Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9.

Телефон: 8-926-549-69-85, e-mail: valsorja@mail.ru

20.05.2021

Подпись доктора химических наук, доцента, заведующего Кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева Ярослава Олеговича Межуева

у д о с т о в е р я ю

Учёный секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.К. Калинина