

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Московского государственного  
университета имени М.В.Ломоносова,  
профессор \_\_\_\_\_ А.А. Федянин



«20» май 2021 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Шевелевой Елены Евгеньевны

**«Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов»,**

**представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06. – высокомолекулярные соединения**

Аэрогели представляют собой пористый ультралегкий материал и являются перспективными материалами для применения в различных областях. Наряду с рекордно низкой плотностью, они обладают низкой теплопроводностью, высокой пористостью и прозрачностью в видимой области, высокой удельной поверхностью, низкой диэлектрической постоянной и низким показателем преломления. Долгое время применение аэрогелей ограничивалось их низкими механическими характеристиками и высокой хрупкостью. Однако эти проблему удастся решить за счет использования полимеров.

Процесс получения полимерных аэрогелей достаточно трудоемкий и включает получения геля в жидком растворителе и затем его сушку в сверхкритических (СК) условиях. При этом необходимо тщательно выбирать растворитель для получения геля, а при необходимости его заменять перед сушкой на растворитель, совместимый с тем веществом, которое будет использоваться для СК сушки (часто  $\text{CO}_2$ ).

Одной из областей применения аэрогелей низкой плотности являются физические эксперименты по получению и изучению плазмы посредством воздействия на вещество лазерного излучения. Ранее в качестве таких материалов было предложено использовать резорцино-формальдегидные и флороглуцино-формальдегидные полимеры. Однако на практике желательно дополнительно понизить плотность конечного аэрогеля при сохранении его механических характеристик.

Диссертация Шевелевой Е.Е. является логичным и естественным продолжением развития научных знаний в области образования аэрогелей. Базируясь на известных поликонденсационных реакциях и литературных данных о принципах образования аэрогелей, Шевелевой Е.Е. впервые удалось разработать подход к получению аэрогеля

сверхнизкой плотности на основе диана и формальдегида и изучить механизм его формирования. Такие аэрогели можно использовать для изготовления лазерных мишеней, а также для создания материалов для суперконденсаторов и носителей катализаторов. Следовательно, рецензируемая работа имеет **практическую значимость и научную новизну** и является **актуальной** с точки зрения разработки и создания новых полимерных материалов.

Диссертационная работа Шевелевой Е.Е. состоит из введения, трех глав (литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), выводов, списка сокращений и списка цитированной литературы. Работа изложена на 135 листах машинописного текста, содержит 18 рисунков, 14 таблиц и 12 схем. Список цитируемых источников включает 163 наименования.

Во **введении** автор формулирует актуальность, цель и задачи исследования, научную новизну и практическую значимость работы, личный вклад автора, апробацию работы, указывает публикации по теме диссертационной работы, ее объем и структуру.

**Первая глава диссертации** представляет собой литературный обзор. В обзоре автор рассматривает требования к аэрогелям низкой плотности, механизмы фазового распада раствора полимера, химизм реакций образования арилформальдегидных полимеров, способы получения и особенности структуры аэрогелей на основе арилформальдегидных полимеров на примере резорцино-формальдегидных полимеров, а также анализирует применение диана для получения аэрогелей. Заключительные части литературного обзора подводят к постановке задачи работы. Фактически проведен подробный и глубокий анализ подходов к решению поставленной в работе задачи и становится понятным, как будет спланирована исследовательская работа. Обзор написан интересно, хорошим литературным языком. Правда, он имеет один недостаток – очень большой объем. С другой стороны, это вполне обосновано глубокой проработкой материала.

**Вторая глава диссертации** является экспериментальной частью работы. В этом разделе приведены методики синтеза и анализа полимеров и аэрогеля. Несколько удивляет отсутствие раздела «Материалы (или реагенты)» с указанием характеристик исходных веществ, степенью их чистоты, методов очистки и источника происхождения. Вместо этого в п.2.1 автор дает описание синтеза дианоформальдегидной смолы и ее анализ методами элементного анализа и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). При этом прибор для проведения элементного анализа не указан, а при описании ГПХ не указан интервал молекулярных масс, который позволяет определять используемая колонка. Очень не хватает

иллюстрации кривых ГПХ модельных соединений, подтверждающих пригодность калибровки по полистирольным стандартам.

Некоторые технические подробности, например, выбор и обоснование условий отверждения геля (п.2.3) или строение лабораторной установки, сконструированной для СК сушки (п.2.5) автор опускает, заменив это ссылками на свои публикации.

В п.2.6 не хватает формул для расчета усадки; это удобнее, чем словесное описание.

**Третья глава** является основной в диссертации; в ней представлены результаты исследования и их обсуждение. Она состоит из пяти частей, из которых четыре первые части посвящены получению аэрогеля низкой плотности, изучению его состава, структуры и свойств, а последняя – исследованию механизма формирования аэрогеля.

В первой части автор обсуждает получение пре-полимера – раствора дианоформальдегидной смолы. Здесь автор анализирует четыре подхода к получению смолы, различающихся 1) источником формальдегида и 2) температурой синтеза; анализирует продукты и скорость их отверждения и выбирает оптимальный вариант. Результаты анализа продуктов синтеза обсуждаются в работе, однако не хватает иллюстративного материала, демонстрирующего экспериментальные результаты, - кривых ГПХ и спектров ЯМР.

Во второй части автор обсуждает результаты отверждения концентрированного раствора смолы при нагревании. Однако это обсуждение носит формальный характер и не сопровождается никакими количественными оценками: какова степень отверждения, остается ли непрореагировавший олигомер, на чем основано утверждение, что выделяется формальдегид и вода, как доказывали, что гели не содержат дефектов и усадка практически отсутствует? Эта информация отсутствует.

Третья часть посвящена получению геля из разбавленного раствора, что является необходимым условием для образования аэрогеля низкой плотности. В этой части подробно анализируется необходимость дополнительного введения формальдегида для образования сплошного геля, обсуждаются возможные побочные реакции. В результате удалось получить гели из разбавленного раствора смолы (содержание геля может достигать до 0.1 масс.%). Существенным условием здесь является использование избытка формальдегида. Автором изучено влияние концентрации смолы, источника формальдегида и его концентрации, модельные реакции, показывающие скорость изменения рН среды, что негативно влияет на качество финального продукта. Следует отметить, что и здесь хотелось бы увидеть больше иллюстративного материала.

В четвертой части рассмотрено получение аэрогеля и изучены его структура и свойства. На основании анализа элементного состава предложены наиболее вероятные

химические структуры аэрогеля. Пористость аэрогеля оценена методами низкотемпературной адсорбции азота и криптона (БЭТ) и капиллярной конденсации азота (БДХ) и подтверждена методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В этой части подробно проанализированы различные варианты усадки аэрогеля, его плотность и средний диаметр пор. Эта часть представляется наиболее важной, поскольку именно в ней автору удалось добиться решения поставленной задачи – синтеза аэрогеля низкой плотности, и показать сложную иерархическую структуру аэрогеля, сочетающую микро-, мезо- и макропоры.

Украшением работы можно считать пятую часть работы, в которой анализируется механизм структурирования разбавленного раствора смолы при отверждении. При термической обработке происходит реакция поликонденсации диано-формальдегидной смолы, сопровождающаяся образованием трехмерной сетчатой структуры полимера. За этими превращениями можно следить методами ГПХ (на начальных стадиях), светорассеяния и электронной микроскопии. Совокупность полученных результатов позволила сделать вывод о протекании диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации, ведущей к гелеобразованию.

Таким образом, в диссертационной работе получены новые, экспериментальные результаты по синтезу аэрогелей низкой плотности и механизму их формирования, которые имеют ярко выраженную научную и практическую значимость.

Последний раздел диссертации под названием **Выводы** в сжатой форме подводит итоги данной работы.

Работа производит положительное впечатление, в ней используются современные физико-химические методы исследования, а полученные результаты являются достоверными. В дополнение к вышеизложенному можно добавить следующие замечания по диссертационной работе:

- 1) автор попытался представить достаточное количество иллюстративного материала. Работу стоило бы расширить приведением кривых ГПХ и ЯМР (п.3.1); оценками степени отверждения, количества непрореагировавшего олигомера, доказательствами выделения формальдегида и воды, оценкой дефектов и усадки в гелях (п.3.2).
- 2) рисунок 12 на стр.103 носит скорее качественный характер, поскольку критерии его построения, как следует из текста, относительны – визуальная оценка текучести или ее отсутствия;
- 3) при обсуждении механизма структурирования (п.3.5) автор безосновательно называет микрогелем продукт, регистрирующийся в области ММ  $10^6 - 10^8$ . Для этого утверждения

требуются дополнительные доказательства. Кроме того, при анализе ГПХ образцы обычно фильтруют, и микрогель вряд ли бы прошел сквозь поры фильтра.

4) в работе есть мелкие опечатки. Например, в автореферате на стр.7 указано, что в диссертации 2 главы, хотя их 3; в диссертации на стр.15 дана аббревиатура УЛТС без расшифровки; в таблице 1 (стр. 20) первая строка дублирует вторую строку, на стр. 29. у фенола потерялась третья функциональность (звездочка).

Несмотря на высказанные замечания можно утверждать, что диссертационная работа Шевелевой Елены Евгеньевны «Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов» представляет собой завершенное систематическое исследование и вносит фундаментальный вклад в химию высокомолекулярных соединений, а также имеет выраженную практическую значимость. Результаты работы опубликованы в трех рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, двух статья в сборниках докладов, одном патенте и докладывались на 10 научных конференциях. Автореферат отражает содержание диссертации. Научные результаты работы являются достоверными и новыми.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в области высокомолекулярных соединений в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Институте синтетических полимерных материалов РАН имени Н.С. Ениколопова, Институте физической химии и электрохимии РАН имени А.Н. Фрумкина и в других учреждениях химического и химико-технологического профиля.

Результаты работы соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по областям исследования: п. 2 в части «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. 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» и п. 9 в части «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники». Диссертация Шевелевой Е.Е. оценивалась в соответствии с требованиями п.п 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Кандидатская

диссертация Шевелевой Е.Е. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: разработка органических аэрогелей низкой и сверхнизкой плотности.

Диссертационная работа Шевелевой Елены Евгеньевны по актуальности, научной и практической значимости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, а автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Шевелевой Е.Е. была заслушана и обсуждена на заседании кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (протокол № 6/21 от 13 мая 2021 г.).

Отзыв составили:

Александр Анатольевич Ярославов

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений

химического факультета Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел. (495)9395583, E-mail: [yaroslav@belozersky.msu.ru](mailto:yaroslav@belozersky.msu.ru)



Ярославов А.А.

Черникова Елена Вячеславовна

Профессор кафедры высокомолекулярных соединений

химического факультета Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук, доцент

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел. (495)9395406, E-mail: [chernikova\\_elena@mail.ru](mailto:chernikova_elena@mail.ru)



Черникова Е.В.

*Подписи Ярославова А.А. и Черниковой Е.В. заверено:*

Зам.декана химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова

доц, д.х.н.



 Зверева М.Э.