

“Утверждаю”
Директор ИОХ РАН


Академик РАН
М. П. Егоров

« 28 » сентября 2020

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)**

Диссертационная работа “Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов” **выполнена** в Лаборатории химии полимеров ИОХ РАН. Соискатель Шевелева Елена Евгеньевна **в период подготовки диссертации работала** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (1989 – 1991г. - инженер-исследователь, 1991 г. - 2019 – младший научный сотрудник, 2019 - н.вр. - научный сотрудник).

В 1987 г. Шевелева Е.Е. **окончила** Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова» **по специальности** «Химическая технология пластических масс», с присуждением квалификации инженер химик-технолог.

Справка, включающая сведения о содержании и результатах освоения основной образовательной программы: 02.00.06 Высокомолекулярные соединения выдана в 2020 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Научный руководитель:

Сахаров Алексей Михайлович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук, заведующий лабораторией Химии полимеров.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

-кандидат химических наук Нысенко З.Н.: Была ли исследована термостойкость образующегося полимера? Как термостойкость влияет на качество получаемых мишеней?

Е. Е. Шевелева: Термостойкость дианоформальдегидного полимера не изучали, это в задачу работы не входило. В целом, термостойкость материала мишени не является критерием ее пригодности в лазерных исследованиях. Взаимодействие лазера с веществом мишени приводит к ее полному разрушению. Плотность материала мишени оказывает влияние на плотность образующегося при этом потока плазмы - это важно.

-доктор химических наук Круковский С.П.: Вопрос по проведению СК сушки. Каким-нибудь образом контролировалось суммарное содержание формальдегида в CO₂ после проведения экстракции?

Е. Е. Шевелева: Нет, мы не проводили такой анализ. В процессе сушки нашей целью было заместить метанол жидкой углекислотой, подразумевая при этом, что все индивидуальные вещества, которые могли бы сохраниться после предварительной замены водной фазы гелей на метанол, будут экстрагированы. То есть, просто преследовали цель сушки - получить полимерный каркас, аэрогель.

-кандидат химических наук Батизат Д.В.: В каких условиях завершали сверхкритическую сушку?

Е. Е. Шевелева: Завершение сушки – важный процесс. Сверхкритическое состояние углекислоты в нашей установке достигали при 12 мПа и 42 градусах Цельсия. После этого ячейку высокого давления с образцами сначала охлаждали, потом медленно сбрасывали давление. Это самая щадящая для сохранения структуры полимера методика.

-доктор химических наук Ярош А.А.: В чем заключался эффект взаимодействия мишеней с лазерным излучением? Почему необходимы именно низкоплотные мишени?

Е. Е. Шевелева: Точно не могу описать детали физического воздействия лазера на мишень. Получаемые нами органические пены носят вспомогательную функцию, на них отрабатываются характеристики лазерного пучка. Мишень для целей УЛТС состоит из нескольких оболочек. Одна из них – низкоплотная органическая пена. Эффект от воздействия на нее – резкое объемное сжатие: чем ниже плотность материала, чем однороднее его структура, тем равномернее будет объемное сжатие.

-доктор химических наук Круковский С.П.: А чем это хорошо?

Е. Е. Шевелева: Эффективность лазерной мишени определяется получаемым нейтронным выходом. При использовании низкоплотной пены нейтронный выход повышается.

-научный сотрудник Попович М.Ю.: Каким образом было установлено строение мономеров? Как определили, что это именно гидроксиметильные производные?

Е. Е. Шевелева: Да, мы считаем, что гидроксиметильные производные диана – это исходные мономеры для получения дианоформальдегидного полимера, они же компоненты раствора дианоформальдегидной смолы. У нас нет индивидуального соединения в качестве мономера, мы не выделяли отдельные вещества из раствора смолы. То, что это – именно гидроксиметильные производные диана, следует из описанного в литературе аналогичного взаимодействия фенола с формальдегидом или резорцина с формальдегидом. Наши предположения подтверждены качественно и количественно: бумажной хроматограммой и ГПХ, соответственно.

-кандидат химических наук А.А. Глазков: Что подразумевается под дефектами гелей и аэрогелей?

Е. Е. Шевелева: Дефектность дианоформальдегидных гелей определяли визуально по наличию трещин, разломов, неоднородностей образцов. Такие образцы для дальнейшего использования были непригодны. Применительно к аэрогелям речь идет, прежде всего, об однородности внутренней структуры, которая выражается для никлоптных аэрогелей в узком распределении пор по размерам.

В обсуждении выступили: д.х.н. А.М. Сахаров, к.х.н. В. Г. Пименов, н.с. Смирнова О.У., м.н.с. Конюшко О.В.

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

Диссертационная работа Шевелевой Е.Е. посвящена актуальным проблемам получения органических полимерных аэрогелей низкой плотности, востребованных в ряде физических экспериментов по получению и изучению плазмы посредством воздействия на вещество лазерного излучения. В работе четко обозначены цели и предложены научно обоснованные способы их достижения, как следствие, работа представляет собой целостное и законченное исследование. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне с применением современных физико-химических методов. Полученные в работе результаты грамотно интерпретированы. Научные положения и **выводы**, сформулированные автором, **достоверны и не вызывают сомнений**.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в определении направления исследований, проведении экспериментов по получению аэрогелей низкой плотности, обработке, обсуждении и обобщении результатов, а также в написании

научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Научную новизну исследования представляют следующие положения:

1. Впервые показана возможность получения аэрогеля низкой плотности на основе диана и формальдегида, при этом достигнутая минимальная плотность 11 мг/см^3 приближается к показателям, характеризующим аэрогели сверхнизкой плотности, и является наилучшим показателем для арилформальдегидных полимеров.
2. Найден концентрационный предел (1 мг/мл) формирования коллоидного геля при термическом отверждении дианоформальдегидной смолы, а также определены температурно-временные условия получения геля в зависимости от концентрации смолы.
3. Исследован механизм зарождения и агрегации частиц методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), динамического и статического рассеяния света (ДРС-СРС), а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Показано, что фиксируемый приборами рост размера частиц связан с их агрегацией по диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации.
4. Для геля на основе арилформальдегидного полимера впервые получены прямые свидетельства формирования структуры в результате диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации.
5. Выявлена роль дополнительно вводимого перед отверждением формальдегида как компонента реакционной смеси, влияющего на реакции гидроксиметилирования и дегидроксиметилирования бензольных колец, регулятора pH среды всей системы, а также реагента, способствующего дополнительным сшивкам при образовании пространственной структуры полимера.
6. Выявлена связь структуры аэрогеля с условиями синтеза: при уменьшении концентрации исходного раствора в интервале от 14 мг/мл до 6 мг/мл размер пор увеличивается, а плотность уменьшается с 18 до 11 г/см^3 , найдены оптимальные условия отверждения смолы и сушки прекурсора для получения аэрогеля минимальной плотности.

Практическая значимость работы

При исследовании закономерностей синтеза дианоформальдегидных гелей и аэрогелей найдены оптимальные условия (концентрация мономеров, постадийное

введение формальдегида) для минимизации усадки на стадии гелеобразования и сушки, что позволило получить аэрогели низкой плотности с управляемой структурой. В частности, впервые получен аэрогель с наиболее низкой плотностью (до 11 мг/см³) из всех известных на сегодняшний день арилформальдегидных аэрогелей. По плотности и структуре пор полученные аэрогели отвечают требованиям, предъявляемым к материалам для физических экспериментов по получению и изучению плазмы с помощью лазеров. 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.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными одномерной ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии. Механизм структурирования растущих полимерных частиц в растворе установлен на основании данных статического и динамического светорассеяния, сканирующей и проникающей электронной микроскопии. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных SciFinder и Web of Science, а также полные тексты статей, монографий и книг.

Соискатель имеет 16 публикаций по теме диссертации, в том числе 5 статей, из них 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 1 патент на изобретение, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях (из них 2 устных доклада).

По актуальности, объему и новизне полученных результатов диссертационная работа Шевелевой Е. Е. **“Особенности получения и свойства аэрогелей низкой плотности на основе полиарилформальдегидов”**, соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Коллоквиум и лабораторный рецензент Пименов В.Г. рекомендуют диссертационную работу Шевелевой Е. Е. к защите на диссертационном совете ИНЭОС РАН Д 002.250.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Заключение принято на заседании коллоквиума Лаборатории химии полимеров ИОХ РАН.

На заседании присутствовало 12 человек: д.х.н. Сахаров А.М., д.х.н. Круковский С.П., д.х.н. Ярош А.А., к.х.н. Нысенко З.Н., к.х.н. Пименов В.Г., к.х.н. Глазков А.А., к.х.н. Батизат Д.В., н.с. Смирнова О.У., н.с. Попович М.Ю., м.н.с. Конюшко О.В., Андреев А.В., Забелина О.С. Результаты голосования: «за» - 12 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Председатель коллоквиума



д.х.н. Ярош А.А.

Учёный секретарь коллоквиума



н.с. Попович М.Ю.