

## ОТЗЫВ

на диссертационную работу Жуковой Светланы Викторовны «Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Жуковой Светланы Викторовны посвящена синтезу олиго(органо)силазановых, олигоборо(органо)силазановых и олигометаллоорганосилазановых соединений, исследованию химических взаимодействий амминборана и металлоорганических соединений с макромолекулами олиго(органо)силазанов, исследованию химической структуры синтезированных полимерных соединений, изучению структуры и свойств керамики, полученной на основе высокотемпературного пиролиза данных олигомеров. В работе разработаны технологии изготовления новых высокопрочных и жаропрочных керамокомпозитов и керамических волокон.

Результаты диссертационной работы имеют высокую научную и практическую значимость, т.к. керамика, керамомартитичные композиционные материалы и высокопрочные керамические волокна востребованы на практике для различных изделий и конструкций спецназначения, имеющих сравнительно малый удельный вес в сочетании со способностью длительно сохранять работоспособность в условиях высоких температур от 1500 до 2000 °С, обеспечивая в целом рекордные эксплуатационные и тактико-технические характеристики механизмов и аппаратов. В настоящее время идет непрерывный поиск в области создания новой жаростойкой и механопрочной керамики, например: SiN, SiBN, SiBCN и SiMCN (где М – атом металла). Широкое применение, в качестве сравнительно простых и дешёвых, имеют методы получения перечисленных материалов, основанные на высокотемпературном пиролитическом разложения олигомеров.

Диссертационная работа содержит разделы: Введение; Глава 1 - Литературный обзор; Глава 2 - Экспериментальная часть; Глава 3 - Результаты экспериментов и обсуждение; Выводы; Список литературы; Приложение.

Во Введении автором обоснована актуальность поиска новых керамообразующих олигосилазанов и их использования для получения высокотемпературной керамики, ККМ и керамических волокон с высокими физико-механическими и физико-химическими параметрами, подробно раскрыта практическая значимость работы.

Литературный обзор написан достаточно подробно, и включает все основные существующие к настоящему моменту научные разработки в области методов получения SiN- и SiCN-керамик. В разделе описаны особенности свойств данных материалов при высокотемпературном нагреве. Показано, что Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiCN-керамика обладает уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик: низким коэффициентом термического расширения (что, в свою очередь, устраняет внутренние напряжения в изделии, возникающие при высоких температурах); высокой теплопроводностью (способствующей высокоэффективному отводу тепла, выделяющегося внутри конструкции); высокой механической прочностью и устойчивостью к вибрационным нагрузкам при температурах до 2100 °С. Приведены работы, в которых на основе олигоборосилазанов и олигометаллоорганосилазанов была создана керамика с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Показано, что PIP-технология получения керамоматричных материалов, характеризующаяся высокой производительностью и возможностью изготовления крупных деталей, является наиболее простым способом в сравнении с широко распространённой технологией химического газофазного осаждения. На основе проведенного анализа литературы дано обоснование выбора основных целей исследований диссертационной работы и методов их достижения.

Во Главе 2 приведены исходные вещества для синтеза олигосилазанов и олигоорганосилазанов, подробно описаны установки и условия синтеза

исходных олигомерных продуктов (олигопергидросилазана и олигометилгидридсилазана) и конечных предкерамических олигомерных прекурсоров (олигопергидроборосилазанов, олигометилгидридборосилазанов, олигометилгидридметаллосилазанов, содержащих атомы Zr, Hf, Ta или Ti). Методами спектроскопии ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии подробно изучены структуры синтезированных олигомеров. Приведено оборудование и условия для формования и отверждения волокна из олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов. Описана технология и установка для получения углеродных композиционных керамоматричных материалов. Дано описание методов исследования структуры и свойств исходных веществ, синтезированных продуктов реакций и полученной керамики.

В Главе 3 проведено подробное обсуждение экспериментальных результатов. Методом спектроскопии ЯМР определена циклолинейная структура синтезированных олигопергидросилазана и олигометилгидридсилазана, на основе которых были получены новые керамообразующие соединения: олигоборосилазаны, олигобороорганосилазаны и олигометаллоорганосилазаны и изучена их структура. Разработаны технологические режимы получения данных олигомеров. Изучены механизмы реакций олигосилазанов и олигоорганосилазанов с амминбораном, с диметиламидными комплексами Zr, Hf и Ta, а также с тетрабутоксититаном. Показано, что в результате взаимодействия амминборана с фрагментами цепи олигосилазана образуется сшитая полимерная структура с межмолекулярными сшивками N–B–N. Показано, что диметиламидные комплексы металлов Zr, Hf, или Ta, а также тетрабутоксититан взаимодействуют с NH и SiH группами олигосилазана с образованием металлоорганических фрагментов в полимерной цепи. Методами ТГА и ДТА исследованы процессы пиролитического разложения полученных олигометаллоорганосилазанов до 1000 °С и образования конечных неорганических продуктов в виде SiMCNO- и SiMC-керамики. Исследованы процессы образования SiBCN керамики при пиролизе олигобороорганосилазанов до 1500 °С и 1700 °С.

В заключении Главы 3 показана важность практического применения синтезированных в диссертационной работе новых керамообразующих олигомерных соединений. С применением разработанных оптимальных составов пропитывающих растворов полученных олигомеров изготовлены экспериментальные образцы керамокомпозита с наполнителем из углеродного волокна, обладающие высокими физико-механическими свойствами. На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов отработаны процессы получения керамических SiBCN- и SiCNTiO-волокон.

На основе проведенных исследований автором сделаны обоснованные выводы.

В Приложении к диссертационной работе приведён документ о практическом внедрении полученных научных результатов в АО "Композит" для создания керамических SiBCN-матриц высокопрочных и жаростойких углеродно-керамических композиционных материалов, а также для создания керамических металлсодержащих волокон SiCN.

По результатам работы опубликовано 4 статьи (3 - в научных изданиях, рекомендуемых ВАК), 24 тезиса докладов, получено 2 патента РФ.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. на страницах 88, 89, 97, 99, 119, 120, 121, 132 рисунки спектров ЯМР имеют слишком мелкий шрифт цифровых обозначений шкал и подписей величин химсдвигов полос;
2. на страницах 90, 95, 108 рисунки ИК-спектров имеют слишком мелкий шрифт цифровых обозначений шкал и подписей ИК полос.
3. рисунок ММР на стр. 92 едва читается;
4. в подписях к рисункам РФА на стр. 116 и 117 не указаны значения длин волн рентгеновского излучения;
5. термогравиметрический и дифференциальный термический анализы (ТГА и ДТА) синтезированных олигомеров проведены только до 1000 °С и, таким образом, остались не до конца изученными

процессы их термических превращений в керамику при более высоких температурах;

6. процессы структурных превращений в объёме керамики SiBCN изучены до 1700 °С, где показано сохранение основной её структуры, но представляет большой практический интерес исследования структуры и свойств данной керамики при более высоких температурах, т.к. известно, что твердые тела, содержащие в своей структуре BN связи, характеризуются термической стабильностью до 2000 °С и выше;
7. в качестве одной из модифицирующих добавок олигометилгидридсилазана в работе использовался кислородсодержащий тетрабутоксититан, что, в свою очередь, привело к получению SiCNTiO-керамики, а, как известно, наличие кислорода в керамиках на основе соединений кремния резко снижает их физико-механические свойства при высоких температурах.

Однако, приведенные замечания не являются существенными и не снижают высокой степени научной и практической значимости работы.

Диссертационная работа Жуковой Светланы Викторовны является актуальной, научно-обоснованной, характеризуется научной и практической новизной. Полученные в работе результаты достоверны и имеют высокую научную и практическую значимость. А сама работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Жукова Светлана Викторовна достойна присуждения ученого звания кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности  
02.00.03 – органическая химия, заведующий

лабораторией органического синтеза  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Ордена Трудового  
Красного Знамени Института  
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук.

Асаченко Андрей Федорович



«25» декабря 2023 г.

Почтовый адрес:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева» Российской  
академии наук (ИНХС РАН)

Тел.: +7 (495) 647-59-27, доб. 288; aasachenko@ips.ac.ru

www.ips.ac.ru

Подпись д.х.н., А.Ф. Асаченко заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического  
синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, доктор химических  
наук, доцент

Костина Ю.В.





«25» декабря 2023 г.