

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Последние полтора десятилетия сформировалась общемировая тенденция к поиску и изучению новых элементоорганических соединений для разработки низкотемпературных экологически чистых газофазных технологий. Опыт ОАО «Композит» (Россия, г. Королев) в части газофазного осаждения материалов на основе карбида кремния подтверждает, что использование в качестве прекурсоров кремнийорганических соединений позволяет создавать перспективные для промышленного внедрения экологически чистые и низкотемпературные газофазные технологии получения композиционных материалов.

Известно также, что дисилазаны (гексаметилдисилазан, тетраметилдисилазан и полисилазаны) могут быть использованы одновременно в газофазных и жидкофазных технологиях получения нитридокремниевых покрытий и матриц композиционных материалов.

Сам характер данных соединений с одной стороны располагает к изучению фундаментальных важнейших проблем, а с другой – позволяет рассматривать их как стартовые субстраты или целевые продукты, характеризующиеся высокой прикладной значимостью в различных областях использования.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, все еще остается нерешенным целый ряд задач, особенно в плане целенаправленного поиска прекурсоров для

получения нитридо- и карбонитридокремниевых волокон и керамических матриц.

В этом свете проведение исследований по разработке методов синтеза керамообразующих силазанов, исследование их структуры и процессов пиролитического превращения в керамику, а также эффективных волокнообразующих прекурсоров и пропитывающих составов на их основе для создания керамических волокон и керамоматричных композиционных материалов является весьма актуальной задачей.

Именно поэтому актуальность, как в практическом плане, так и в научном отношении диссертационной работы Жуковой С.В. несомненна.

Диссертационная работа Жуковой С.В. изложена на 172 страницах машинописного текста и содержит: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты экспериментов и обсуждение, выводы, список использованной литературы (насчитывающий 168 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов) и приложения.

Из текста диссертации видно, что автором выполнен большой объем работы по синтезу и разработке методов получения керамообразующих силазанов, исследованию их структуры и процессов создания керамических волокон и керамоматричных композиционных материалов.

Работа представляет собой большое по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

Диссертантом получен ряд результатов, которые имеют принципиальное значение для химии и технологии элементоорганических соединений. Наиболее важные достижения автора позволили создать целостное представление о проведенном исследовании и сформулировать основные выводы диссертационной работы.

Следует отметить правильный и, с методической точки зрения, вполне оправданный подход диссертанта к освещению имеющихся литературных данных по теме диссертации.

В представленном литературном обзоре рассмотрены вопросы, касающиеся заявленной тематики работы:

-исходные вещества для синтеза олигосилазанов и олигоорганосилазанов (олигопергидросилазанов, олигометилгидридсилазанов);

-синтез олигосилазанов и олигоорганосилазанов (олигопергидросилазанов, олигометилгидридсилазанов);

-синтез олигоборсилазанов и олигобороорганосилазанов (олигопергидроборсилазанов, олигометилгидридборсилазанов);

-синтез олигометилгидридметаллосилазанов (M= Zr, Hf и Ta);

-синтез олигометилгидридтитансилазанов;

-синтез волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов;

-методы исследования исходных веществ, продуктов реакции и керамики на их основе.

В диссертационной работе Жукова С.В. изучила:

- возможность синтеза исходных олигосилазанов и олигоорганосилазанов, олигоборсилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов;

- структуру и термические превращения полученных соединений;

- процессы взаимодействия олигосилазанов и олигоорганосилазанов с аминбораном;

- процессы взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов (M=Zr, Hf, Ta) и тетрабутоксититаном;

- структуру полученной керамики;

Осуществленные на первом этапе исследования позволили диссертанту разработать:

- и получить пропитывающие олигосилазаны, олигоорганосилазаны, олигобороорганосилазаны и олигометаллоорганосилазаны оптимального состава для жидкофазной пропитки по PIP-технологии изготовления керамоматричного композиционного материала;

- способы получения прекурсоров олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения SiCN волокон с высокими физико-механическими характеристиками.

Реализация поставленной цели позволила Жуковой С.В.:

- разработать способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий синтезировать данные олигомеры с контролируемой структурой и волокнообразующими свойствами;

- изучить взаимодействие олигоорганосилазанов с диметиламидными комплексами металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном и исследовать процессы термотрансформации полученных на основе диметиламидов металлов олигометаллоорганосилазанов в SiMCN- и SiMC-керамику, а также термотрансформацию керамики на основе олигобороорганосилазанов при нагреве до 1500 °C и 1700 °C;

- изготовить экспериментальные образцы углерод-керамического композиционного материала и показать, что они с керамической матрицей, созданной на основе композиций поликарбосилана с Zr-олигометилгидридсилазаном, а также с Ti-олигометилгидридсилазаном, сохраняют механическую прочность после выдержки до 1300 °C на воздухе в течение 10 часов;

- отработать процессы получения полимерных волокон, керамизация которых позволила изготовить SiBCN- и SiTiCN-волокна.

В итоге проведенные исследования позволили решить важные научно-практические задачи - создание новых прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения керамических волокон с уникальными свойствами, а также монолитной керамики и керамических матриц керамоматричного композиционного материала нового состава.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены двумя патентами РФ 2546664 (2015) и 2603330 (2016).

Особенно следует отметить удачно проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных продуктов с использованием ИК спектроскопии, ^1H , ^{11}B , ^{15}N и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, дифференциального термического и термогравиметрического анализов, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазного анализа, а также элементного анализа и рентгеновского элементного микроанализа.

В экспериментальной части диссертации подробно описаны использованные в работе исходные продукты, схемы установок, методики проведенных синтезов и методы анализа полученных соединений.

Автореферат диссертации и опубликованные труды соответствуют профилю диссертации и достаточно полно отражают содержание и объем выполненной работы.

К сожалению, следует отметить, что в тексте встречается ряд неточностей и опечаток. Среди них:

выводы: пп 2 (и в практической значимости) - констатируется, что «разработан высокоэффективный способ получения ...» однако, из текста диссертации недостаточно ясно в чем именно заключается высокая эффективность данного способа и по каким критериям она оценивалась; пп 7 - образцы... сохраняют механическую прочность... это не вывод, а констатация факта;

в разделе практическая значимость работы: пп 2 и пп 3 – указывается, что «изучен процесс...», что не относится к понятию практической значимости;

во введении: диссертации и автореферата неправильно назван аминокборан;

в литературном обзоре: нет данных о работе Музафарова А.М., в которой описывается синтез прекурсоров для керамики с использованием циклосилазанов; на стр. 18 вольно даются названия четыреххлористому кремнию – сначала он называется хлоридом кремния, а затем тетрахлорсиланом; на стр. 26 указывается, что «третичные амины реагируют с хлорсиланами с получением силазанов» - не понятна возможность данного

взаимодействия; здесь же (уравнение 1.20) – со вторичными аминами образуются аminosиланы, - было бы правильно назвать их хлорсиланы, содержащие аминогруппы; стр. 50 у олиговинилсилазана атом углерода пятивалентен; стр. 54 при обсуждении синтеза полиметаллосилазанов не понятно о какой реакции идет речь «для исключения реакции...»; стр. 55 в уравнении 1.52.а кремний двухвалентен и азот в уравнении 1.52.б тоже;

в списке литературы: сс. 38 написана на русском и английском языках одновременно; патенты США оформлены по-разному, например, на стр. 163.

в экспериментальной части: стр. 58 не указано при какой температуре измерялся показатель преломления; стр. 71 «добавляли низкомолекулярный гексаметилдисилазан»; здесь же написано, что гексаметилдисилазан взят в расчетном количестве, а затем ... был взят в избытке;

глава 3. Результаты экспериментов и обсуждение: изобилует рисунками, в том числе, спектрами и перечислением их данных и при этом очень обеднена именно обсуждением полученных результатов;

в автореферате: на стр.5 и 8 опять появляется «амминоборан».

Однако эти замечания ни в коей мере не снижают значимость работы и ее высокой оценки.

Заявленная Жуковой С.В. научная новизна является обоснованным фактом, практическая значимость работы не вызывает сомнения, а выводы четко сформулированы и строго доказаны.

Результаты работы представляют научный и практический интерес в области химии элементоорганических и высокомолекулярных соединений и могут быть интересны исследовательским организациям и ВУЗам, специализирующимся в этой области, например: ОАО «Композит», НИЦ "Курчатовский институт" – ВИАМ, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИСПИМ им. Н.С. Ениколопова, РТУ МИРЭА, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова и других.

Диссертационная работа Жуковой С.В. «Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические.

исследования и разработка основ технологии» по уровню решения поставленной цели, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, обоснованности выводов соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 01.10.2018), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. - «Химия элементоорганических соединений».

Официальный оппонент:

Доцент кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, кандидат химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Голуб Наталия Александровна

 19.01.2024

Адрес: 119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78, РТУ МИРЭА
+7 (499) 600 - 80 – 80 доб. 33422
e-mail: golub @mirea.ru

Подпись Голуб Н.А.

удостоверяю

Ученый секретарь ученого
совета РТУ МИРЭА





Милованова Н.В.