

ОТЗЫВ

Официального оппонента Грингольц Марии Леонидовны на диссертацию Блохиной Марии Христофоровны «Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Создание новых композиционных материалов является одной из актуальных областей исследований в настоящее время. Кремнийкарбидная керамика является важным и активно используемым компонентом широкого ряда композитов и материалов, используемых в авиационной, космической, ракетной и других областях, где требуется долговременная работа в жестких условиях высоких температур, коррозионных и окислительных воздействий. Поэтому диссертационная работа Блохиной М. Х., направленная на создание компонентов высокотемпературных и высокопрочных наноструктурированных композитов, несомненно, является **актуальным** и востребованным исследованием. Диссертация посвящена синтезу и изучению свойств карбосиланов, модифицированных соединениями тугоплавких металлов (Hf, Ta, Zr/Ta, Hf/Ta), а также их пиролизу в карбидокремниевую керамику. Она является логическим продолжением исследований, осуществленных ранее в ГНИИХТЭОС, по разработке нового метода получения предкерамических нано-Zr-карбосиланов путем термосоконденсации олигокарбосиланов и алкиламидов Zr. Введение модифицирующих добавок Hf, Ta, Zr/Ta, Hf/Ta в диссертации М.Х. Блохиной направлено на улучшение термоокислительных, механических и других свойств керамокомпозитов кремнийкарбидного состава при сверхвысоких температурах.

Диссертация М.Х. Блохиной построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания объектов, методик синтеза и методов исследования (глава 2), обсуждения собственных результатов, включающего 3 подраздела (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы из 202 наименований и приложения с дифрактограммами полученных в работе образцов керамики металлокарбосиланов. В приложении также имеется копия диплома о присуждении золотой медали XXII Московского международного Салона изобретений «Архимед-2019» разработанным Zr/Hf/Ta карбосиланам. Общий объем диссертации 217 страниц машинописного текста, включая 138 рисунков, 24 схемы и 39 таблиц.

Во **введении** автор обосновал актуальность темы диссертационного исследования, сформулировал цель, задачи и представил основные положения, которые выносятся на защиту. В целом, введение в полной мере решает задачу ознакомления с основными

положениями, научной новизной, практической значимостью полученных результатов, их апробацией и публикациями.

Литературный обзор (глава 1) написан строго по теме диссертации и снабжает читателя необходимыми литературными данными по всем аспектам проведенного диссертантом исследования. Он состоит из пяти разделов, посвященных обзору и анализу современного состояния исследований по методам синтеза металлосодержащих поликарбосиланов, исследованиям их структуры, способам создания и свойствам получаемых из них керамокомпозитов. Рассмотрены предлагаемые в литературе схемы реакций, протекающих как на стадии синтеза металлополикарбосиланов, так и при их термолитизе. Представлены данные по предполагаемой структуре, определяемой различными физико-химическими, спектральными и другими методами анализа. В заключении к литобзору сделан вывод об актуальности и перспективности разработки новых методов и усовершенствовании технологий синтеза модифицированных поликарбосиланов и получения керамокомпозитов на их основе.

В главе 2 даны характеристики использованных реагентов и материалов, их спектральные свойства, приведено описание методик синтеза металлокарбосиланов и пиролиза, описано приготовление пропиточных композиций на их основе для силицирования углерод-углеродных композиционных материалов. Приводится описание большого числа использованных методов исследования, среди которых ЯМР-спектроскопия, в том числе на ядрах ^{29}Si и ^{14}N , гель-проникающая хроматография, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый методы, термический анализ (совмещенный с масс-спектрометром), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия и др., что свидетельствует о **высоком уровне исследований и надежности получаемых данных.**

В третьей главе диссертации представлены собственные результаты исследований, включающие четыре раздела. В первом разделе представлены данные по синтезу, свойствам, особенностям молекулярной структуры и термохимическим превращениям гафнийкарбосиланов. Это наиболее объемный раздел, демонстрирующий основные подходы диссертанта к получению и характеристике металлополикарбосиланов на примере гафнийпроизводных. Хорошее впечатление производит подробный анализ процессов, протекающих на стадиях синтеза, и определение наиболее вероятной структуры получаемых продуктов. Стоит отметить, что определение точной структуры металлокарбосиланов является сложной задачей, которая на данном этапе развития науки решается лишь оценкой наиболее вероятной структуры, в том числе расчетными методами, обоснованными предыдущими исследованиями ГНИИХТЭОС, а также

применением большого числа физико-химических методов анализа, что демонстрирует умение и **высокую квалификацию** автора. Во втором разделе разработанные подходы применены для исследования танталкарбосиланов, а в третьем разделе – для получения и исследования металлокарбосиланов, содержащих одновременно Zr и Ta, Hf и Ta. В четвертом разделе приведены результаты определения возможных областей использования синтезированных металлокарбосиланов. Показано, что они могут быть использованы в пропиточных композициях для силицирования углерод-углеродных композиционных материалов; из них могут быть получены карбидокремниевые полимерные волокна, обладающие хорошими механическими свойствами и высокой термоокислительной стойкостью. Такие волокна не слипаются, в отличие немодифицированных SiC волокон.

В целом работа Блохиной М.Х. производит хорошее впечатление: особенно впечатляет объем проведенных исследований и испытаний.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что **научная новизна** исследований заключается в:

1. Осуществлении синтеза металлокарбосиланов, содержащих тугоплавкие металлы Hf и Ta, либо одновременно Zr и Ta, Hf и Ta, путем соконденсации доступных олигокарбосиланов и алкиламидов металлов. Найдены составы металлокарбосиланов, обладающих волокнообразующими свойствами.
2. На основании подробных исследований синтезированных металлокарбосиланов с использованием широкого ряда физико-химических методов анализа, а также расчетных методов предложена наиболее вероятная структура полученных продуктов.
3. Исследованы термические превращения синтезированных металлокарбосиланов, в том числе в различной атмосфере (азот, аргон, воздух), и установлено образование нанокристаллической карбидокремниевой керамики, модифицированной соединениями тугоплавких металлов.

Практическая значимость полученных результатов не вызывает сомнений. В диссертации разработан способ синтеза металлокарбосиланов, содержащих Hf, Ta, либо одновременно Zr и Ta, Hf и Ta, позволяющий реализовать его в действующем производственном процессе получения немодифицированного карбосилана. Показано, что синтезированные металлокарбосиланы являются керамообразующими олигомерами для получения компонентов керамокомпозитных материалов с ультрадисперсной однородной и стабилизированной структурой. Результаты подтверждены изготовлением образцов модифицированных керамических волокон, пропиточных композиций и

высокотемпературной SiC керамики, содержащей соединения тугоплавких металлов, а также защищены патентом РФ.

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 статьях, 1 из которых опубликована в журнале Q1, 4 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 26 тезисах докладов на международных и российских конференциях, получен 1 патент.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

Имеются некоторые **замечания** и вопросы к диссертации:

1. Хотелось бы видеть в диссертации больше комментариев по подбору оптимальных или лучших составов предкерамических металлокарбосиланов.
2. В ряде случаев можно было бы выявить и отметить корреляции между составом/молекулярно-массовыми характеристиками/ характеристическими температурами и керамическим выходом (например, табл.3.5, стр. 99).
3. При оценке свойств получаемых гафнийкарбосиланов методом ТГА указывается, что с уменьшением скорости нагрева выход керамического остатка увеличивается, что указывает на различие механизмов процессов пиролиза (стр. 116). Интересно, что для танталсодержащих карбосиланов наибольший выход керамического остатка наблюдается при скорости нагрева 10 °С/мин (из исследованных 5, 10 и 20 °С/мин) (стр. 144). Какие различия в механизме пиролиза подразумевает автор, имеются ли различия в составах получаемой при этом керамики?
4. Имеются ли какие-то преимущества или особенности металлокарбосиланов смешанного состава (с одновременным содержанием Zr и Ta, Hf и Ta) от гафний- и цирконий- содержащих аналогов?
5. Как выглядят результаты автора в сравнении с имеющимися и описанными в литературе аналогами, например, японскими разработками по получению Zr и Ti – содержащих волокон Tugapno.

Указанные замечания не касаются существа и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертации, которая является законченной научной квалификационной работой, в которой представлены новые ценные в научном и прикладном отношении результаты.

По актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., с изменениями по постановлению Правительства

Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, предъявляемым Высшей аттестационной комиссией к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Блохина Мария Христофоровна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Официальный оппонент

Доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Грингольц Мария Леонидовна


« 09 » марта 2022 г.

Адрес организации: 119991 г. Москва, Ленинский пр., 29

gringol@ips.ac.ru, тел. 8(495)6475927, доб. 280

Подпись Грингольц М.Л. 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

www.ips.ac.ru



Ю.В. Костина