

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Блохиной Марии Христофоровны на тему:
«Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Блохиной Марии Христофоровны развивает перспективное направление химии элементоорганических соединений – получение компонентов керамических композиционных материалов (связующих, пропиточных композиций, волокон, матриц) по так называемой «полимерной» технологии, благодаря которой тугоплавкий металл гомогенно распределяется в олигомере, а затем и в керамической матрице, образуя наночастицы карбидов, силицидов или нитридов. Подобные частицы не нарушают монофазность керамики, а стабилизируют ее ультратонкую высокопрочную структуру. Механизм стабилизации связан со способностью этих наночастиц поглощать кислород, а при повышении температуры, замедлять рост кристаллитов. Именно поэтому, такая керамика может быть использована для создания высокопрочных высокотемпературных и окислительностойких карбидокремниевых керамокомпозиций типа SiC/SiC_f с матрицей из карбида кремния и карбидокремниевыми волокнами работоспособных при температурах выше 1300 °С в окислительных и коррозионных средах.

В связи с этим, **актуальность** данной диссертационной работы не вызывает сомнений.

Диссертационная работа состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (202 наименования) и двух приложений. Общий объем работы составляет 217 стр., включая 138 рисунков, 24 схемы и 39 таблиц.

Во введении обосновываются преимущества использования керамообразующих металлокарбосиланов для получения компонентов (волокон, матриц, связующих, порошков и т.п.) с целью создания высокопрочных высокотемпературных и окислительностойких карбидокремниевых керамокомпозитов типа SiC/SiC_f с матрицей из карбида кремния и карбидокремниевыми волокнами. Кроме того, представлены цель и задачи исследования, показаны научная новизна, практическая значимость работы и приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, который посвящен способам модифицирования поликарбосиланов (ПКС). В первом разделе обсуждаются способы модифицирования ПКС металлами, во втором – описаны способы модифицирования ПКС кислородсодержащими металлоорганическими соединениями, третий раздел посвящен бескислородным модификаторам ПКС, а в четвертом разделе рассмотрена возможность использования металлсодержащих поликарбосиланов в качестве предшественников компонентов современных керамокомпозитов.

В целом представленный в обзоре материал показывает перспективность данного направления исследования и его можно рассматривать в качестве объективного обоснования выбора основных целей и методов их достижения.

Во второй главе приведены физико-химические свойства исходных соединений, используемых в синтезе металлокарбосиланов. Описаны методы синтеза гафний- и танталкарбосиланов, а также карбосиланов, одновременно модифицированных соединениями циркония и тантала или гафния и тантала. Описан высокотемпературный пиролиз синтезированных металлокарбосиланов. Детально изучен процесс термохимической трансформации гафнийкарбосиланов, а также приготовление пропиточных композиций на их основе. Приведены основные физико-химические методы (ИК, ЯМР, ГПХ, ПЭМ, СЭМ, ТГА, РФА и др.) и научное оборудование, используемое для установления состава и строения исходных веществ и синтезированных соединений.

Третья глава – «Результаты экспериментов и обсуждение» состоит из четырех основных частей и посвящена синтезу металлокарбосиланов, исследованию их физико-химических свойств и изучению особенностей молекулярной структуры гафнийкарбосиланов. Установлено, что предлагаемый способ синтеза металлокарбосиланов позволяет получать плавкие растворимые кремнийорганические олигомеры с гомогенным распределением наноразмерных (4-10 нм) металлсодержащих частиц в матрице олигомера. Изучена термохимическая трансформация металлокарбосиланов в керамические фазы в различных средах (аргон, азот, воздух). В результате образуется нанокерамика, содержащая наночастицы (5-50 нм) карбидов и карбонитридов тугоплавких металлов, способствующих её стабилизации. Необходимо отметить, что синтезированные металлокарбосиланы обладают волокнообразующими свойствами и, следовательно, являются предшественниками карбидокремниевых волокон, модифицированных тугоплавкими металлами. Применение керамообразующих металлокарбосиланов позволит существенно продвинуться в решении создания принципиально новых высокотемпературных, окислительностойких керамокомпозитов конструкционного и функционального назначения.

Научная новизна представленной работы заключается в том, что автором проведены синтезы волокнообразующих металлокарбосиланов с использованием алкиламидных соединений тугоплавких металлов, синтезированы: гафнийкарбосиланы, танталкарбосиланы и карбосиланы, одновременно содержащие Zr и Ta или Hf и Ta. Предложено наиболее вероятное строение синтезированных гафнийкарбосиланов. Доказано, что термохимическая трансформация синтезированных металлокарбосиланов приводит к образованию нанокристаллической карбидокремниевой керамики, модифицированной соединениями тугоплавких металлов.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложенный диссертантом способ синтеза металлокарбосиланов, модифицированных соединениями гафния, тантала или одновременно циркония-тантала, или

гафния-тантала, позволяет экстензивно металлокарбосиланов в общую производственную линию с параллельным выпуском немодифицированного и модифицированного карбосилана.

Все синтезированные металлокарбосиланы являются предшественниками компонентов (армирующие волокна, матрицы, защитные межфазные и барьерные покрытия) для получения керамических композиционных материалов с ультрадисперсной однородной стабилизированной структурой.

На основе синтезированных металлокарбосиланов изготовлены:

- экспериментальные образцы керамических SiC волокон, модифицированных соединениями тугоплавких металлов;
- пропиточные композиции на основе гафнийкарбосиланов для силицирования углерод-углеродных композиционных материалов;
- высокотемпературная карбидокремниевая керамика, модифицированная соединениями тугоплавких металлов.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентом РФ № 2679145 от 06.02.2019 «Способ получения металлополикарбосиланов». Полученные при выполнении диссертации результаты исследований по синтезу карбосиланов, одновременно модифицированных соединениями циркония-тантала или гафния-тантала были удостоены золотой медали за разработку «Цирконий(гафний)танталкарбосиланы» на XII Московском международном Салоне изобретений и инновационных технологий (Архимед-2019).

Достоверность полученных результатов и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается результатами физико-химических исследований (ЯМР, ИК- спектроскопия, элементный анализ, гельпроникающая хроматография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгенофазовый анализ).

По работе есть ряд замечаний.

1. Первое замечание относится к обзору научной литературы (Глава I), который имеет скорее описательный, чем критически-аналитический характер. В нём, к сожалению, нет оценки достоинств и недостатков тех или иных методов и подходов, используемых в настоящее время в данной области.

2. Второе замечание, больше по форме, чем по содержанию. Автор слишком «злоупотребляет» сокращениями, чем сильно затрудняет прочтение текста, а зачастую и его понимание.

3. Также хотелось бы отметить, что данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C алкиламидных соединений циркония, гафния и тантала представленных в табл. 2.2 (стр. 60) дублируются рисунками 2.6 – 2.12 (стр. 61–67), что излишне, поскольку табл. 2.2 содержит все необходимые данные.

Сделанные замечания не затрагивают основных защищаемых положений и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы М.Х. Блохиной.

Рецензируемая работа Блохиной М.Х. является логически выстроенным и обоснованным исследованием с хорошими теоретическими и важными для практики результатами. Основные положения диссертации опубликованы в 38 публикациях: 11 статей (в российских и зарубежных журналах), в том числе, 1 статья в журнале (квартиль Q1), 4 статьи в научных изданиях, рекомендуемых ВАК, 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК на момент их публикации, 1 патент и 26 тезисов докладов.

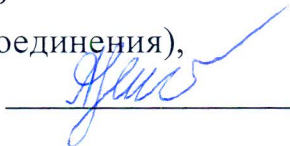
Текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

Диссертационная работа Блохиной Марии Христофоровны на тему «Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов, объёму выполненных исследований, уровню апробаций и публикаций основных положений в открытой печати полностью

степеней» ВАК, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений. Автор диссертационной работы Блохина Мария Христофоровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

заведующий лабораторией твердофазных
химических реакций ИСПМ РАН,
доктор химических наук
(специальность 02.00.06
высокомолекулярные соединения),
профессор



Зеленецкий Александр Николаевич
«03» марта 2022 г.

117393, Россия, г. Москва, Профсоюзная улица, д. 70
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)
Телефон +7 (495) 332-58-73
Электронная почта: anzel@ispm.ru
Сайт: <https://ispm.ru>

Подпись д.х.н., проф. А.Н. Зеленецкого заверяю
Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Е.В. Гетманова