

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
учреждения науки
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
член-корр. РАН 
А.А. Трифонов
« » 10 *июня* 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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
(химические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования

Традиционные методы получения керамики на основе карбида кремния часто требуют высоких энергетических затрат и имеют сложную технологию формования готовых изделий. Получение керамики на основе кремнийорганических полимеров позволяет преодолеть эти ограничения. Именно поэтому тенденции развития современных технологий связаны с интенсивным проведением работ по созданию и исследованию керамических композиционных материалов с использованием элементоорганических полимерных прекурсоров.

Диссертационная работа Блохиной Марии Христофоровны посвящена исследованиям в области получения металлокарбосиланов, модифицированных соединениями тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta), которые предназначены для получения компонентов высокотемпературных и окислительностойких композитов с высокой прочностью.

Отметим, что данная работа является логическим продолжением многолетних исследований в области химии карбосиланов, проводимых в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС».

Актуальность данной работы обусловлена тем, что она направлена на создание полимерных предшественников новых бескислородных наноструктурных керамических композиционных материалов конструкционного назначения с длительной стойкостью при температурах более 1500°C в окислительных средах.

Основное содержание диссертации

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, списка сокращений, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 217 страницах, содержит 138 рисунков, 39 таблиц и 24 схемы. Список литературы включает 202 наименования.

Во введении аргументировано обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, перечислены поставленные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен подробный анализ современной научной литературы по тематике диссертации. В представленном литературном обзоре описаны способы модификации поликарбосиланов металлами и металлоорганическими соединениями, а также рассмотрена возможность использования металлсодержащих поликарбосиланов для изготовления компонентов современных высокотемпературных керамических композиционных материалов.

Вторая глава содержит описание исходных реагентов, экспериментальных подходов и методов, которые применялись в работе.

В третьей главе автор приводит результаты, полученные в ходе проведения исследований и их обсуждение.

Сначала обосновывается выбор алкиламидных соединений тугоплавких металлов в качестве модификаторов олигодиметилсиликонов и направление исследований диссертационной работы.

Первый раздел обсуждения результатов посвящен синтезу, исследованию физико-химических свойств, изучению особенностей молекулярной структуры и термохимической трансформации керамообразующих гафнийкарбосиленов.

Во втором и третьем разделах приведены результаты синтезов керамообразующих танталсодержащих карбосиленов и металлокарбосиленов, одновременно модифицированных цирконием и танталом или гафием и танталом соответственно. Исследованы их физико-химические свойства и процесс термохимической трансформации при 1500 или 1600°C в керамические фазы в различных средах (argon, азот, воздух). Доказано, что основной фазой во всех исследуемых образцах керамики является карбид кремния, независимо от среды, в которой проводили пиролиз.

В четвертой части обсуждения результатов рассматривается возможность практического применения синтезированных в предыдущих разделах металлокарбосиленов. Поскольку полученные полимеры хорошо растворимы в органических растворителях, автором были приготовлены пропиточные композиции на основе гафнийкарбосиленов и толуола (с концентрацией 25 и 50 мас. %) для силицирования углерод-углеродного материала. Результаты показали, что закрытие пор углеграфитовых материалов достигается после проведения трехкратного цикла «пропитка-пиролиз».

Установлено, что синтезированные металлокарбосилены обладают волокнообразующими свойствами, что позволило методом расплавного формования получить непрерывные полимерные волокна, из которых после проведения процессов отверждения и пиролиза были получены карбидокремниевые волокна, модифицированные тугоплавкими металлами.

В **заключении** приведены основные результаты и сформулированы выводы.

Научная новизна результатов исследования

1. Соконденсацией олигокарбосиланов (олигодиметилсиликонметиленов) и алкиламидов тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) синтезированы керамообразующие металлокарбосиланы (HfKC, TaKC, Ta/ZrKC, Ta/HfKC), обладающие волокнообразующими свойствами.

2. Предложено наиболее вероятное строение синтезированных гафнийкарбосиланов (HfKC).

3. Установлено, что термохимическая трансформация металлокарбосиланов приводит к образованию нанокристаллической карбидокремниевой керамики, модифицированной соединениями тугоплавких металлов.

Научная новизна диссертационной работы подтверждена патентом РФ.

Практическая значимость полученных результатов

Введение алкиламидных модификаторов на заключительном этапе первой стадии синтеза поликарбосилана - сырца позволяет эффективно вставить процесс получения металлокарбосиланов (HfKC, TaKC, Ta/ZrKC, Ta/HfKC) в общую производственную линию с параллельным выпуском немодифицированного и модифицированного карбосилана на второй стадии.

Важно также и то, что по своим технико-экономическим показателям, благодаря сокращению времени процесса и увеличению выхода полимера и керамики, процессы получения металлокарбосиланов не уступают процессу получения поликарбосилана. В результате проведенной разработки метод получения металлокарбосиланов с использованием алкиламидных соединений Hf, Ta, Ta/Zr и Ta/Hf был признан оптимальным и рекомендован для реализации в производстве.

Также автором диссертационной работы 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.

Таким образом, изложенное выше позволяет считать теоретические и практические результаты диссертационного исследования **достоверными и значимыми**.

Достоверность и научная обоснованность результатов исследований

Достоверность и научная обоснованность результатов исследований диссертационной работы подтверждена с помощью применения широкого комплекса 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).

Личный вклад диссертанта

Состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по синтезу, физико-химическим свойствам и применению металлсодержащих полиглико(олиго)карбосиланов; в проведении экспериментов, анализе экспериментальных данных, полученных в ходе проведения работы, обработке и обобщении результатов. Также автором осуществлена апробация работы на конференциях и симпозиумах и подготовка публикаций по проведённым исследованиям.

Апробация результатов исследования и публикации

Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на 26 международных и российских научных конференциях, что свидетельствует об их признании научным сообществом. По материалам диссертационной работы опубликованы 11 статей в российских и зарубежных журналах, в том числе, 1 статья в журнале Q1, 4 статьи в научных изданиях,

рекомендуемых ВАК, 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК на момент их публикации и 1 патент.

Замечания по диссертационной работе

- Считаем уместным представление в диссертационной работе не только расчетных значений молекулярно-массовых характеристик, но и хроматограмм для полученных полимеров, что повышает уровень достоверности представленных результатов.
- В работе не указано, какие методы изучения особенностей молекулярной структуры гафнийкарбосиланов были использованы.

Отмеченные замечания носят частный характер и не снижают общей ценности и значимости диссертационной работы.

Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им Д.И. Менделеева, РТУ МИРЭА, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Казанском (Приволжском) федеральном университете, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, АО «ВНИИНМ», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина и др.

Таким образом, диссертационная работа Блохиной М.Х. на тему «Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (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.

Отзыв на диссертационную работу М.Х. Блохиной заслушан и утвержден
на расширенном коллоквиуме Лаборатории кремнийорганических соединений
№ 304 ИНЭОС РАН (протокол № 1 от 2.03.2022 г.).

Заведующий Лабораторией кремнийорганических соединений № 304
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
кандидат химических наук по специальности 1.4.7 (Высокомолекулярные
соединения)
Анисимов Антон Александрович

119991, г. Москва, ул. Вавилова 28
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Телефон +7(499)135-61-07
Электронная почта: anisimov@ineos.ac.ru

Заведующий Лабораторией стереохимии сорбционных процессов № 314
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
доктор химических наук по специальности 1.4.8 (Химия элементоорганических
соединений)
Любимов Сергей Евгеньевич

119991, г. Москва, ул. Вавилова 28
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Телефон +7(499)135-64-71
Электронная почта: lssp452@mail.ru

Подписи к.х.н. А.А. Анисимова и д.х.н. С.Е. Любимова заверяю.
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
к.х.н.



Е.Н. Гулакова