

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 74.1.001.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ АО «ГНИИХТЭОС», ГК «Ростехнологии», ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело N __
решение диссертационного совета от 30 марта 2022г пр. N 1

О присуждении Блохиной Марии Христофоровне, гражданину РФ ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Металлокарбосиланы: синтез, свойства, термотрансформация» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 11 января 2022г, пр. №3 советом 74.1.001.01, созданным на базе Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» (АО«ГНИИХТЭОС»), 105118, Россия, г. Москва, Шоссе Энтузиастов 38, созданного в соответствии с приказом Министерства образования и науки РФ №105 н/к от 11.04.2012г.

Соискатель Блохина Мария Христофоровна 1985г рождения в 2009 году окончила Московскую государственную академию М.В. Ломоносова, кафедру Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова. После окончания института в 2009г поступила на работу в ГНЦ РФ «ГНИИХТОС» на должность младшего научного сотрудника в лабораторию Специальных волокон и компонентов композиционных материалов, в 2018г переведена на должность научного сотрудника, где работает по настоящее время.

Диссертация выполнена в лаборатории Специальных волокон и компонентов композиционных материалов ГНЦ РФ АО «ГНИИХЭОС».

Научный руководитель – доктор химических наук, старший научный сотрудник,

ведущий научный сотрудник лаборатории Специальных волокон и компонентов композиционных материалов ГНЦ РФ АО «ГНИИХЭОС» Щербакова Галина Игоревна.

Официальные оппоненты:

Зеленецкий Александр Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией твердофазных химических реакций ИСПМ им. Н.С. Ениколопова и Грингольц Мария Леонидовна, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИНХС им. А.В. Топчиева РАН дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном заведующим Лабораторией кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН кандидатом химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения Анисимовым Антоном Александровичем и заведующим Лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН доктором химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений Любимовым Сергеем Евгеньевичем указала, что теоретические и практические результаты диссертационной работа Блохиной М.Х. являются достоверными и значимыми. Представленная работа по актуальности тематики, объему полученного экспериментального материала, научной новизне и практической значимости соответствует критериям п.9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г №842 «О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор Блохина М.Х. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, химические науки.

Соискатель имеет 38 опубликованных работ по теме диссертации, 11 статей в российских и зарубежных журналах, в том числе 1 статья в журнале Q1, 4 статьи опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в

журналах, включенных в перечень ВАК на момент их публикации и 1 патент, 26 тезисов докладов на конференциях с международным участием.

В этих публикациях содержание работы отражено с достаточной полнотой, в них описан синтез карбосиланов, модифицированных соединениями тугоплавких металлов. Представлен процесс термохимической трансформации гафнийкарбосиланов в керамические фазы. Показано, что синтезированные металлокарбосиланы являются перспективными предшественниками для получения компонентов (армирующие волокна, матрицы, защитные межфазные и барьерные покрытия) для создания высокотермостойких керамокомпозитов с ультрадисперсной однородной стабилизированной структурой.

Объем научных изданий составляет 137 листов.

Наиболее значимые опубликованные научные работы по теме диссертации:

1. Щербакова, Г.И. Элементоорганические соединения – для создания компонентов современных керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, Д.В. Сидоров, М.С. Варфоломеев, Д.В. Жигалов, М.Х.Блохина // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 11. – С. 11–15.
- 2.Щербакова, Г.И. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, Д.Г. Сидоров, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, М.Г. Кузнецова, Г.Ю. Юрков // Неорган. материалы. – 2014. – Т. 50, №4. – С. 457–464.
- 3.Shcherbakova, G.I. Thermal transformation of nanohafniumcarbosilanes / G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, P.A. Storozhenko, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, G.Yu. Yurkov // Ceram. Int. – 2019. – V. 45, № 1. – P. 122–130.
- 4.Щербакова, Г.И. Металлокарбосиланы и элементоксанолюмоксаны – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Н.Б. Кутинова // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – Т. 69, № 5. – С. 875–884.
5. Пат. RU2679145 С1 МПК С08G77/60/ Способ получения металлополикарбосиланов / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, А.П.

Королев, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко. – заявлено 10.10.2017, опубл. 06.02.2019. Бюл. №4.

На автореферат диссертации поступили 6 положительных отзывов.

Отзыв ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова

Замечаний принципиального характера по автореферату нет, однако стоит отметить в тексте автореферата наличие нерасшифрованных сокращений, что затрудняет прочтение. Также не определены физико-механические свойства полученных волокон.

Отзыв АО ОНПП им. А.Г. Ромашина

В работе показано, что введение тугоплавких металлов замедляет рост кристаллитов в процессе высокотемпературной обработки SiC волокна, но в автореферате не отражен характер влияния природы разных вводимых металлов (Zr, Hf, Ta, Ta/Zr, Ta/Hf) на данный процесс.

Отзыв АО «Композит»

1. Цель работы сформулирована очень пространно и является частной задачей для решения целей, описанных в актуальности работы. В настоящей редакции цель диссертации преследует синтез полимеров и их исследование, когда в актуальности главной целью декларируется решение проблемы роста кристаллита и недопущение окисления карбида кремния при температурах до 1400°C.
2. При описании практической значимости работ указано, что модифицированные карбосиланы можно «экономично вставить в общую производственную линию», однако сам экономический эффект от такого встраивания не рассматривается.
3. На странице 15 автореферата приводятся данные об окислении гафнийсодержащей и не содержащей гафний керамики и заявляется о том, что гафний предотвращает полное окисление SiC до SiO₂. При этом не указывается исходный состав керамики; не отмечено, насколько возрастает содержание кислорода в структуре керамики, и не описан механизм защиты гафния от

окисления всего материала в целом, что делает полученные результаты трудноанализируемыми.

4. В таблице 7 на стр. 17 автореферата указывается «волоконнообразующая способность» и дается некая градация этой характеристики: «слабая», отсутствует. При этом в тексте нигде не описана шкала градации качества этого процесса и непонятно как оценивалась эта «способность».

5. На рисунках 4 и 5 приводятся едва читаемые цифры, по всей видимости относящиеся к линейным размерам представленных на рисунках объектов. Однако отнести эти цифры к конкретным объектам в силу их нечитаемости не представляется возможным.

Отзыв ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова

1. В изложении содержания главы 2 не приводятся описания методов и оборудования, использованных для характеристики получаемых веществ и материалов и определения их свойств.

2. В табл. 5 на с.15 допущены ошибки в названиях граф.

3. В табл. 5 и 8 фазовый состав в объемных процентах приведен в различных формах (в табл. 5 – 2 знака после запятой без указания ошибки, в табл. 8 – от 0 до 2 знаков с указанием ошибки) – вероятно, в табл. 5 также следовало бы указать погрешность определения.

Отзыв ФИЦ ИОФ РАН им. А.М. Прохорова

1. Неудачно сформулирован Вывод №3 (стр. 19 автореферата): «Изучены особенности молекулярной структуры гафнийкарбосиланов». В этой формулировке отсутствует информация о том, какие же особенности были установлены в результате изучения.

2. В автореферате неоднократно встречаются нерасшифрованные сокращения, которые усложняют восприятие текста.

3. На рис.3 (стр. 15 автореферата) не указано конкретное место на фотографиях, где определяли элементный состав.

Отзыв ИХС РАН - полностью положительный.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

отработаны оптимальные параметры синтеза металлокарбосиланов, изучены свойства синтезированных металлокарбосиланов с использованием современных методов физико-химического анализа, исследован процесс термохимической трансформации металлокарбосиланов в керамические фазы при температурах 1100 и 1500(1600) °С в различных средах.

предложено наиболее вероятное строение синтезированных гафнийкарбосиланов.

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

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны предложенные ранее положения о механизме соконденсации алкиламидов тугоплавких металлов с олигомерными карбосиланами (олигодиметилсилиленметиленами);

предложено наиболее вероятное строение синтезированных гафнийкарбосиланов;

обосновано мольное соотношение алкиламидов тугоплавких металлов для получения металлокарбосиланов модифицированных одновременно соединениями циркония-тантала, или гафния-тантала;

изучено влияние количества тугоплавкого металла, вводимого в исходный олигокарбосилан, а также условий проведения процесса соконденсации на свойства получаемых металлокарбосиланов и возможность их практического использования;

изложены условия применимости синтезированных металлокарбосиланов, показана возможность их применения, как теоретическая, так и практическая, для получения компонентов (армирующие волокна, матрицы, защитные межфазные и барьерные покрытия) керамических композиционных материалов с

ультрадисперсной однородной стабилизированной структурой;

изучено влияние среды пиролиза на поверхностный слой карбидокремниевой керамики, модифицированной гафнием, после проведения высокотемпературной обработки в различных средах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан способ синтеза металлокарбосиланов, модифицированных соединениями гафния, тантала или одновременно циркония-тантала, или гафния-тантала, который позволяет экономично вставить получение металлокарбосиланов в общую производственную линию с параллельным выпуском немодифицированного и модифицированного карбосилана.

На основе синтезированных металлокарбосиланов **изготовлены** экспериментальные образцы модифицированных соединениями тугоплавких металлов керамических карбидокремниевых волокон и пропиточные композиции на основе гафнийкарбосиланов для силицирования углерод-углеродных композиционных материалов; **получена** модифицированная соединениями тугоплавких металлов высокотемпературная карбидокремниевая керамика.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ был использован широкий комплекс физико-химических исследований (спектроскопия ЯМР и ИК, элементный анализ, гельпроникающая хроматография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгенофазовый анализ);

теория, изложенная в работе, построена на совокупности известных, проверенных данных, которые согласуются с экспериментальными результатами диссертационной работы;

идея базируется на анализе и обобщении передового опыта российских и зарубежных исследователей в области получения модифицированных

карбосиланов;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов;

установлено, что полученные автором результаты не противоречат данным, приведенным в современной научно-технической литературе;

обобщены и опубликованы основные теоретические выводы в виде статей в профильных изданиях.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по синтезу, физико-химическим свойствам и применению металлсодержащих поликарбосиланов; 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.

Материал диссертации изложен аргументированно, последовательно и логично. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, которая соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

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, АО «Композит» и др.

Соискатель Блохина М.Х. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 30 марта 2022 года диссертационный совет принял решение: за решение научной проблемы, имеющей важное социально-экономическое, хозяйственное значение присудить Блохиной Марии Христофоровне степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек (из них 7 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 15, против присуждения ученой степени - нет, воздержавшихся - нет.

Председатель
диссертационного совета

Стороженко Павел Аркадьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Кирилина Надежда Ивановна

30.03.2022г

