

«УТВЕРЖДАЮ»

Научный руководитель – первый
заместитель управляющего
директора АО «ГНИИХТЭОС»,
академик РАН



П.А. Стороженко

«29» июня 2022 г.

Заключение

о диссертационной работе Федосова И.А. на тему:

«Переработка метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана – в дефицитные кремнийорганические мономеры, олиго- и полимеры», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Выписка из протокола № 1 заседания секции «Элементоорганика» Ученого совета ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» от 29 июня 2022 года.

Присутствовали: 11 человек из 14 членов, входящих в состав секции и приглашенные специалисты института.

Слушали: сообщение соискателя Федосова И.А. о законченной диссертационной работе на тему: «Переработка метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана – в дефицитные кремнийорганические мономеры, олиго- и полимеры», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Кожевников Б.Е. (к.т.н., начальник комплекса – главный технолог): Считаю необходимым переформатировать акценты доклада и строго соблюдать выделенный временной регламент.

Перерва О.В. (к.т.н., начальник лаборатории крупнотоннажных кремнийорганических соединений): Какова чистота используемого в синтезах метилтриэтоксисилана? Каков механизм образования в синтезах с реактивом Гриньяра метилдифенилгидридсилана? Необходимо более четко отразить научную новизну работы, строго соблюдать выделенный временной регламент доклада.

Кочурков А.А. (к.т.н., начальник аппаратурно – технологического отдела): нельзя ли перенести общую схему переработки метилтриэтоксисилана в начало доклада?

Стороженко П.А. (академик РАН, научный руководитель – первый заместитель управляющего директора): Отличная работа, в которой очень много научной новизны и практического применения, уже принесшего многомиллионные прибыли. Следовало поделить работу с указанием в первой части изученные реакции и их условия, а во второй сделать упор на технологии синтезов.

На все вопросы диссертант дал исчерпывающие ответы.

По данной работе выступили: рецензент – д.х.н., начальник лаборатории германийорганических соединений **Лахтин В.Г.** и научный руководитель – д.х.н., начальник сектора поисковых исследований кремнийорганических мономеров **Лебедев А.В.**

В обсуждении приняли участие: д.х.н., старший научный сотрудник, в.н.с. лаборатории специальных волокон и компонентов композиционных материалов **Щербакова Г.И.**, д.х.н., в.н.с. лаборатории оловоорганических соединений **Ширяев В.И.**, отметивший фундаментальность проведенной работы и ее высокую практическую значимость, академик РАН, научный руководитель – первый заместитель управляющего директора **Стороженко**

П.А., к.т.н., с.н.с. лаборатории композиционных силоксановых материалов и особо чистых компаундов **Рускол И.Ю.**

В результате обсуждения диссертационной работы и обмена мнениями установлено:

Актуальность работы.

Современное состояние развития химии элементоорганических соединений достигло такого уровня, что дальнейшие фундаментальные и прикладные исследования требуют поиска оригинальных, прорывных направлений развития, которые смогут обеспечить создание новых высоких технологий. К таким направлениям, безусловно, относится поиск новых подходов к синтезу как известных, так и неизвестных ранее соединений, использование которых могло бы обеспечить решение многих современных проблем, стоящих перед промышленностью XXI века, особенно в области химии композиционных материалов. Ещё большую значимость рассматриваемые направления развития приобретают в тех случаях, когда разрабатываемые новые технологии характеризуются комплексной переработкой отходов в ценные, промышленно востребованные химические продукты.

К числу таковых технологий относится получение монометилсилана, производство которого в АО «ГНИИХТЭОС» базируется на реакции каталитического диспропорционирования метилдиэтоксисилана. При этом в качестве побочного продукта диспропорционирования образуются значительные количества метилтриэтоксисилана (МТЭОС). Эта кремнийорганическая жидкость содержит в своей молекуле три реакционно-способных функциональных группы, химическими взаимодействиями которых можно попытаться выйти на новые подходы к синтезу известных и неизвестных ранее востребованных и потенциально пригодных для использования в композиционных материалах соединений. Следует отметить, что среди функциональных групп МТЭОС нет галогенов, что имеет существенное значение для экологичности технологий.

Кроме того, фундаментальные исследования в области синтеза элементоорганических соединений из МТЭОС расширяет сферу познаний в той части химии, которая потенциально в состоянии обеспечить создание новых управляемых синтезов олиго- и полимерных кремнийорганических веществ за счет применения развиваемой в последние годы в АО «ГНИИХТЭОС» технологии управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК).

Ещё одним фактором целесообразности проведения рассматриваемых исследований является возможность эффективного масштабирования процессов переработки МТЭОС при наличии опытно-промышленной базы для этого в АО «ГНИИХТЭОС».

Таким образом, проведение теоретических, экспериментальных и опытно-промышленных исследований по переработке МТЭОС, побочно образующегося в производстве метилсилана, в дефицитные кремнийорганические мономеры, олиго- и полимеры является актуальной задачей.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечиваются воспроизводимостью экспериментальных результатов на большом количестве лабораторных и промышленных образцов, совпадением полученных экспериментальных данных с ожидаемыми результатами аналитических измерений, таких как элементный анализ синтезированных соединений, метод титрования по Фишеру для определения остаточных силанольных групп в них, ГЖХ, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ЯМР ^1H и ^{29}Si , хромато-масс-спектрометрия, технические условия (ТУ) на известные промышленные продукты. Обоснованность выводов подтверждается также внедрением разработанных химических технологий в производство и полное удовлетворение заказчиков продукции ее свойствами и качеством.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- впервые детально изучены условия взаимодействия МТЭОС с фенилмагниихлоридом в различных условиях с целью достижения максимального выхода его моно- и дифенилпроизводных, в том числе при использовании самого МТЭОС в качестве растворителя;
- разработан новый бесхлоридный способ получения линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с регулируемой длиной цепи с концевыми трифенилсиланольными группами;
- детально изучены плюсы и минусы подходов к получению линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с метилдифенилсиланольными группами, применяемых в качестве рабочих тел паромасляных диффузионных насосов для получения сверхвысокого вакуума;
- разработан успешный подход к получению тетракис(олигометилфенилсил-окси)титана из смеси метилфенилциклоксанов (МФЦС) с получением высокостабильного продукта без необходимости выделения индивидуальных исходных гетероциклов;
- исследовано влияние параметров процесса раскрытия МФЦС на молекулярно-массовое распределение α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе;
- определены условия синтеза олигомерных метилфенилспироциклоксанолов с управляемым числом спироциклов из метилфенилдиалкоксисиланов и тетраэтоксисилана;
- успешно апробирована математическая модель управляемой АГПК МТЭОС для получения антиадгезионных смазок типа К-21, при этом предложены наиболее вероятные структуры олигомеров, определяющих смазочные характеристики пресс-форм.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективных препаративных методов синтеза, апробированных на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС», с передачей продукции потребителям и разработкой технологических прописей и регламентов на:

- метилфенилдиэтоксисилан и метилдифенилэтоксисилан, синтезированных из МТЭОС;
- олигометилфенилсилоксановые жидкости с трифенилсилильными концевыми группами;
- тетраakis(олигометилфенилсилокси)титан (продукт ТМФТ) из смеси МФЦС с получением высокостабильного продукта, который передан потребителям в количестве более 1 тонны;
- полимеризацию МФЦС с образованием олигомера МФ-100 с распределением молекулярных масс от 14420 до 28450, использованного специалистами ВИАМ для создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения [лак К-23-Э(ЗН)] на рабочие температуры до 1000⁰С путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения;
- олигомерные метилфенилспироциклоксанолаы, синтезируемые из метилфенилдиалкоксисиланов, в их числе коммерческий продукт МФСС-8, наработанный по новой технологии в количестве более 1,1 тонны;
- антиадгезионные смазки марки К-21, которые производятся теперь АО «ГНИИХТЭОС» исключительно по приведенной в диссертации технологии.

Личный вклад автора заключается в участии в определении цели работы и постановке задач исследования, участии в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов, сообщении последних на конференциях. Кроме этого, автором лично проводились все лабораторные исследования, монтаж оборудования и собственно опытно-промышленные эксперименты на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС».

Полнота опубликованных научных результатов

Секция Ученого совета отмечает достаточную полноту публикаций научных результатов диссертационной работы Федосова И.А., в том числе:

Статьи:

1. Федосов И.А. Синтез α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксановых полимеров с контролируемым молекулярно-массовым распределением / И.А. Федосов, А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, А.В. Апальков, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, С.А. Пономаренко, А.А. Новикова // Химия и технология органических веществ.- 2021.- № 1. - С. 28-40. doi: 10.54468/25876724_2021_1_28
2. Лебедев А.В. Метилсилан. Часть III. Физические и химические свойства, определяющие его использование в передовых технологиях / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, Б.Е. Кожевников, А.В. Апальков, И.А. Федосов, А.А. Левченко, Т.П. Конкина // Химия и технология органических веществ.- 2021.- № 3. - С. 61-78. doi: 10.54468/25876724_2021_3_61
3. Федосов И.А. Синтез олигомерных метилфенилспироцикло-силоксанолов / И.А. Федосов, А.В. Лебедев, А.Г. Иванов, П.А. Стороженко, А.М. Филиппов // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №1. - С. 4-12. doi: 10.54468/25876724_2020_1_4
4. Лебедев А.В. Метилсилан. Часть II. Способ получения и глубокой очистки / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, Б.Е. Кожевников, А.В. Апальков, А.А. Левченко, И.А. Федосов, Т.П. Конкина // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №4. - С. 24-41. doi: 10.54468/25876724_2020_4_24
5. Федосов И.А. Применение метилтриэтоксисилана - отхода производства метилсилана - для производства антиадгезионных смазок / И.А. Федосов, А.В. Лебедев, А.Г. Иванов, П.А. Стороженко // Химическая промышленность сегодня. - 2020. - Т.1, Вып. 1. - С. 36-41.

6. Лебедев А.В. Метилсилан. Часть I. Применение в передовых технологиях / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, Б.Е. Кожевников, А.В. Апальков, А.А. Левченко, И.А. Федосов, Т.П. Конкина // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №3. - С. 39-63. doi: 10.54468/25876724_2020_3_39
7. Грачев А.А. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана / А.А. Грачев, В.И. Ширяев, М.Ю. Филатов, А.В. Веселов, А.В. Лебедев, И.А. Федосов, А.Б. Лебедева, Т.И. Шулятьева, А.М. Филиппов, П.А. Стороженко // Химия и технология органических веществ. - 2017. - №2. - С. 58-63. doi: 10.54468/25876724_2017_2_58
8. Кондрашов Э.К. Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения / Э.К. Кондрашов, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, А.А. Новикова, Н.Е. Малова, А.А. Шимкин, С.А. Пономаренко, А.В. Апальков, И.А. Федосов // Вестник РФФИ. Тематический блок, посвященный фундаментальному материаловедению. - 2015. - №1. - С. 60-71.

Тезисы докладов:

1. Федосов И.А. Синтез олигомерных метилфенилспироцикло-силоксанолов с центральными атомами кремния и титана / И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев // Инновационные материалы и технологии -2020 : тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09-10 января 2020 г. – Минск, 2020. - С.26.
2. Федосов И.А. Синтез поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации / И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев // Инновационные материалы и технологии -2020 : тез.

докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09-10 января 2020 г. – Минск, 2020. - С.25.

3. Федосов И.А. Переработка побочного метилтриэтоксисилана в труднодоступные олигосилоксаны / И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.В. Лебедев, А.Г. Иванов // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020" : тез. докл. Восьмой Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 09-13 ноября 2020 г. - Москва, 2020. - С. 237.

Патенты:

1. Патент RU № 2709106 С1, Российская Федерация, МПК С08G 77/06, С08G 77/08, С08G 77/16. Способ получения поли(органно)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации / А.Г. Иванов, П.А. Стороженко, В.А. Бардакова, Т.И. Шулятьева, Н.В. Климова, Т.В. Трушкина, Н.Ю. Мельникова, Д.В. Иванов, И.А. Федосов, А.Д. Симачев; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС» - № 2019108195; заявл. 21.03.2019; опубл. 16.12.2019, бюл. № 14.
2. Патент RU № 2647586 С1, Российская Федерация, МПК С08G77/06, С08G77/08, С08G77/16, С08G77/58. Способ получения олиго- и полиэлементоорганоспироциклосилоксанов / А.Г. Иванов, А.В. Апальков, В.В. Василенко, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.К. Хмельницкий, М.Ю. Русин, В.Л. Иванова, В.Д. Шелудяков, Г.Г. Иванова, И.А. Федосов; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС» - № 2017126042; заявл. 20.07.2017; опубл. 16.03.2018, бюл. № 8.

Постановили:

1. Считать представленную диссертационную работу отвечающей настоящим требованиям п.9 Положения ВАК о присуждении ученых степеней,

предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

2. Рекомендовать с учетом исправленных замечаний данную работу к защите на диссертационном совете 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

Решение принято единогласно.

Председатель секции «Элементоорганика»

Ученого совета, к.х.н.



В.А. Шарапов

Ученый секретарь секции

«Элементоорганика» Ученого совета, к.х.н.



О.В. Криволапова

Научный руководитель – первый заместитель управляющего директора АО «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (АО «ГНИИХТЭОС»), доктор химических наук, профессор, академик РАН Павел Аркадьевич Стороженко

105118, Россия, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38

Тел.: 8 (495) 673-44-82

E-mail: ous@eos.su