

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 5 июня 2024г пр. N 1

О присуждении Федосову Илье Александровичу, гражданину РФ ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Переработка метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана – в дефицитные кремнийорганические моно-, олиго- и полимеры» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 5 марта 2024г пр. № 2 советом 74.1.001.01, созданным на базе Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростех» (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 Федосов Илья Александрович 15 октября 1987 года рождения. В 2011 году соискатель окончил Московскую академию тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедру Химии и технологии им. К.А. Андрианова по направлению «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» ГК «Ростех» работает заместителем начальника цеха по производству кремнийорганической и элементоорганической продукции Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений по настоящее время.

Диссертация выполнена в Цехе по производству кремнийорганической и

элементоорганической продукции и в лаборатории карбофункциональных кремнийорганических соединений ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» ГК «Ростех» Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростех» .

Научный руководитель – доктор химических наук, начальник сектора поисковых исследований Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростех» Лебедев Анатолий Викторович.

Официальные оппоненты:

Муратов Дмитрий Викторович, доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории π -комплексов переходных металлов ИХЭОС РАН, и Калинина Александра Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация МИРЭА - Российский технологический университет г. Москва в своем положительном отзыве , подписанном доцентом кафедры Химия и технология элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова кандидатом химических наук Голуб Наталией Александровной и доцентом кафедры Химия и технология элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова кандидатом химических Плетневой Марией Владимировной указала, что диссертационная работа Федосова И.А. представляет собой достаточное по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

Следует отметить, что в тексте встречается ряд неточностей и опечаток.

Среди них:

1. Целью работы является «разработка и внедрение на опытном производстве

- АО «ГНИИХТЭОС» схемы промышленной утилизации метилтриэтоксисилана». Однако, трудно представить как можно внедрить «схему».
2. В пятом выводе утверждается: «Разработан и внедрен в производство эффективный способ получения стабильных олигометилфенилспироциклосилоксанолов». Однако, в тексте автореферата и диссертации отсутствуют конкретные критерии, по которым данный способ был отнесен к эффективным.
 3. Диссертант утверждает, что «впервые детально изучены условия взаимодействия метилтриэтоксисилана с фенилмагниихлоридом в различных условиях». Однако, различие условий состояла всего лишь в использовании в реакции органического растворителя, либо применения метилтриэтоксисилана в качестве среды и реагента одновременно.
 4. Неудачно представлены в диссертации и автореферате схемы 3.4 и 8: сначала в продуктах реакции указываются выделяющиеся низкомолекулярные соединения, затем побочные циклосилоксаны и только затем приведены целевые продукты поликонденсации.
 5. В разделе 2.2.1 обсуждения результатов указывается, «что предлагаемый нами метод свободен от вредных хлоридных примесей», что не совсем корректно.
 6. В разделе 2.2.3 не понятна смысловая нагрузка выражений – «отверждаются с незначительным изменением своего объема» и «олигомерам 7а-е можно приписать следующую структуру»; дается характеристика спироциклических соединений, однако, при этом не приводится ссылка на обзор М.А. Сипягиной и др. (ГНИИХТЭОС, МИТХТ) «Спироциклические соединения силоксанового ряда», М., 1992, 40с.
 7. Работа перегружена большим количеством сокращений, что значительно затрудняет процесс изучения и быстрого понимания текста, при этом ряд из них можно было бы и не сокращать например, ИК-, РСА, ТЭОС и т.д.
 8. В списке цитируемой литературы не все ссылки выполнены по ГОСТу.

Однако, эти замечания не снижают значимость работы и ее высокую оценку. Диссертация представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Представленная работа «Переработка метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана – в дефицитные кремнийорганические моно-, олиго- и полимеры» соответствует требованиям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Федосов Илья Александрович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 14 работ, из них по результатам исследования опубликовано 9 статей в российских научных изданиях, рекомендуемых ВАК, 2 патента РФ, а также тезисы 3 докладов на конференциях.

Объем научных изданий составляет 108 стр.

Наиболее значительные работы:

Статьи:

1. Лебедев, А.В. Метилсилан. Часть I. Применение в передовых технологиях. /Лебедев А.В., Стороженко П.А., Кожевников Б.Е., Апальков А.В., Левченко А.А., Федосов И.А., Конкина Т.П. // Химия и технология орг. веществ. - 2020. №3. - С. 19-45. doi: 10.54468/25876724_2020_3_19.
2. Грачев, А.А. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана. / Грачев А.А., Ширяев В.И., Филатов М.Ю., Веселов А.В., Лебедев А.В., Федосов И.А., Лебедева А.Б., Шулятьева Т.И., Филиппов А.М., Стороженко П.А.// Химия и технология орг. веществ. - 2017. №2. - С. 58-64. doi: 10.54468/25876724_2017_2_58.
3. 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.

4. Федосов, И.А. Синтез олигомерных метилфенилспироциклоксанолов. / Федосов И.А., Лебедев А.В., Иванов А.Г., Стороженко П.А., Филиппов А.М. // Химия и технология орг. веществ. - 2020. №1. - С. 4-12. doi:

10.54468/25876724_2020_1_4.

5. Федосов, И.А. Применение метилтриэтоксисилана - отхода производства метилсилана - для производства антиадгезионных смазок./ Федосов И.А., Лебедев А.В., Иванов А.Г., Стороженко П.А. // Хим. пром. сегодня. - 2020. - Т.1. Вып. 1. - С. 36-41.

6. Федосов И.А. Применение метилфенилэтоксисиланов для получения метилфенилсилоксановых жидкостей / И. А. Федосов, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко // Полимерные материалы и технологии. - 2024. - № 1. – С. 52-61. doi: 10.32864/polymmattech_2024_10_1_52_61.

Патенты:

1. Патент RU 2647586. МПК C08G77/06, C08G77/08, C08G77/16, C08G77/58. /Способ получения олиго- и полиэлементоорганоспироциклоксанов.

Иванов А.Г., Апальков А.В., Василенко В.В., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Хмельницкий А.К., Русин М.Ю., Иванова В.Л., Шелудяков В.Д., Иванова Г.Г., Федосов И.А.: АО «ГНИИХТЭОС»./ Бюлл. №8. 2018.

2. Патент RU 2709106. МПК C08G 77/06, C08G 77/08, C08G 77/16. Способ Получения поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации. /Иванов А.Г., Стороженко П. А., Бардакова В.А., Шулятьева Т. И., Климова Н. В., Трушкина Т. В., Мельникова Н. Ю., Иванов Д. В., Федосов И. А., Симачев А. Д.: АО «ГНИИХТЭОС»./ Оpubл. 16.12.2019.

В этих публикациях полной мере отражено содержание работы. В них описан

синтез метилфенилдиалкоксисиланов из утилизируемого метилтриэтоксисилана. Для полученных метилфенилдиалкоксисиланов изучено и описано в указанных публикациях превращение в высокодефицитные элементоорганические соединения – сверхвысоковакуумные, высоко термостабильные метилфенилсилоксановые линейные олигомеры с концевыми метилдифенильными и трифенилсилильными группами; метилфенилциклоксилановые олигомеры; метилфенилспироциклоксилановые олигомеры формулы $[\text{MePhSiO}]_{10-22}[\text{SiO}_2]_{5-11}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_4$ с контролируемым содержанием спироциклов; тетраакис(олигометилфенилсилоксангидрокси)титан; линейные α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксаны с контролируемым молекулярно-массовым распределением - исходные олигомеры для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе. Подробно описана разработанная диссертантом управляемая бесхлорная ацидогидролитическая сополиконденсация метилтриэтоксисилана и октаметилциклотетрасилоксана с образованием полиметил(гидрокси)силоксанов формулы $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_b\}_c$ с заданной степенью конденсации, широко используемых промышленностью в качестве антиадгезионных смазок.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

1. Отзыв кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Отзыв положительный. В качестве замечаний к автореферату отмечается не очень удачная запись формул олигомерных олигометилфенилспироциклоксиланов и полиметил(гидрокси)силоксанов с дробными коэффициентами при атоме кислорода.

2. Отзыв ООО «ИФОТОП». Отзыв полностью положительный.

3. Отзыв РХТУ им. Д.И. Менделеева. Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов.

Замечания:

- отсутствуют примеры технологических схем и номера актов внедрения, реализованных в работе процессов;
- не хватает данных, доказывающих циклическую структуру соединений 11 а-в;
- в работе присутствует небольшое количество опечаток и стилистических неточностей.

4. Отзыв Тульского государственного университета, Кафедра Химии.

Полностью положительный.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что их область научных исследований близка к теме диссертационной работы, они известны своими достижениями и широким спектром научных трудов по данной тематике, имеют многочисленные публикации в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана и успешно внедрена в производство схема промышленной утилизации метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана - в дефицитные кремнийорганические олиго- и полимеры, такие как метилфенилциклосилоксаны, олигометилфенилспироциклоксанола с заданными степенью конденсации $n \geq 90 \%$ с количеством спироциклов от 4 до 10 и поли(органогидрокси)силоксаны с управляемой степенью конденсации $n \leq 0.833$;

отработаны оптимальные параметры синтеза метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана из метилтриэтоксисилана;

предложен новый эффективный, не проявивший сбоев при промышленной эксплуатации бесхлорный способ получения олигомерных

полиметил(гидрокси)силоксанов, являющихся эффективными антиадгезионными смазками;

доказана перспективность использования метода управляемой ацидогидролитической поликонденсации метилфенилалкоксисиланов для синтеза высококипящих метилфенилсилоксановых жидкостей;

отработаны условия полимеризации метилфенилциклосилоксанов с образованием α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов с оптимальным молекулярно-массовым распределением, пригодных для получения высоко термостабильных (до 1050⁰С) и высокопрочных пленкообразующих лаков быстрого действия для громоздких конструкций.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

Доказано, что в реакции метилфенилдиалкоксисиланов с тетраэтоксисиланом количество спироциклов в образующихся олигометилфенилспироцикло-силоксанолах регулируется количеством применяемой органической кислоты;

использован метод управляемой ацидогидролитической поликонденсации для разработки нового бесхлорного способа получения линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с регулируемой длиной цепи с концевыми трифенилсиланольными группами;

изложены результаты изучения взаимодействия метилтриэтоксисилана с фенилмагниихлоридом в различных условиях, в том числе в отсутствие растворителей;

раскрыт механизм и апробирована математическая модель взаимодействия метилтриэтоксисилана и октаметилциклотетрасилоксана, предложены наиболее вероятные структуры образующихся циклических олигомеров, определяющие их смазочные характеристики;

изучено влияние параметров процесса раскрытия метилфенилциклосилоксанов на молекулярно-массовое распределение образующихся α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства;

проведена модернизация синтетических подходов к получению тетракис(олигометилфенилсилокси)титана из смеси метилфенилциклоксанов.

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

разработана и внедрена на постоянной основе новая промышленная технология получения антиадгезионной смазки К-21 методом ацидогидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана и октаметилциклотетрасилоксана на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 21.12.2020г;

разработана и внедрена на постоянной основе новая промышленная технология получения продукта МФСС-8 методом ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана и тетраэтоксисилана на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 21.12.2020г;

разработана и внедрена на постоянной основе новая промышленная технология получения метилфенилциклоксанов на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»;

разработана и внедрена на постоянной основе новая промышленная технология получения продукта ТМФТ из смеси метилфенилциклоксанов на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 21.12.2020г;

разработана и апробирована с поставкой заказчику новая промышленная технология получения олигометилфенилсилоксановых жидкостей с трифенилсилильными концевыми группами (продукта ПФМС-6) из смеси метилфенилдиэтоксисилана и трифенилсиланола;

определены перспективы практического использования методики утилизации метилтриэтоксисилана, побочно образующегося при получении метилсилана;

представлены параметры апробированного на опытном производстве синтеза метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана из

метилтриэтоксисилана, потенциально пригодных для получения труднодоступных кремнийсодержащих мономеров.

разработана технология полимеризации метилфенилциклосилоксанов с получением α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксана с оптимальным распределением молекулярных масс от 14420 до 28450 (продукт (МФ-100) - дефицитного исходного сырья для получения лака К-23-Э(ЗН), используемого для создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1050⁰С.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ был использован широкий комплекс физико-химических исследований - спектроскопия ¹Н и ²⁹Si ЯМР, элементный анализ, термогравиметрический анализ, газо-жидкостная хроматография, гелепроникающая хроматография, масс-спектрометрия, определение содержания ОН-групп по Фишеру;

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

идея базируется на анализе и обобщении передового опыта российских и зарубежных исследователей в области синтеза кремнийорганических мономеров с помощью реактивов Гриньяра, способов полимеризации циклосилоксанов, сополиконденсации алкоксисиланов и развиваемой в ГНИИХТЭОС управляемой ацидогидролитической поликонденсации;

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

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

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

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по решаемым задачам исследования; в проведении

экспериментов, анализе экспериментальных данных, полученных в процессе проведения исследований, обработке и обобщении результатов; в планировании и создании технологических установок на опытном производстве; в апробировании разработанных технологий в промышленных условиях. Также автором проведена апробация работы на конференциях и подготовка публикаций по проведенным 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, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, НИУ МАИ, ИИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, ФГУП «ВИАМ» - НИЦ «Курчатовский институт», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина и др.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в тексте встречается ряд неточностей и опечаток, имеется наличие повторов и сложность грамматических построений. В экспериментальной части не указаны выходы полимерных продуктов. Не очень удачная запись формул олигомерных олигометилфенил-спироциклосилоксанолов и полиметил(гидрокси)силоксанов с дробными коэффициентами при атоме кислорода.

Отсутствуют примеры технологических схем и номера актов внедрения, реализованных в работе процессов;

Не хватает данных, доказывающих циклическую структуру некоторых соединений.

Соискатель Федосов И.А. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

На заседании 5 июня 2024г диссертационный совет принял решение за

новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны присудить Федосову И.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 8 докторов наук, участвовавших в заседании из 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 14, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета

Стороженко Павел Аркадьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Кирилина Надежда Ивановна

6 июня 2024г

