

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

доктор химических наук, профессор
Прокопов Н.И.

2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Федосова Ильи Александровича
«ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА - ПОБОЧНОГО
ПРОДУКТА СИНТЕЗА МЕТИЛСИЛАНА - В ДЕФИЦИТНЫЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНО-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРЫ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности

1.4.8 –Химия элементоорганических соединения (химические науки)

В России и за рубежом внимание химиков синтетиков уже давно привлечено к органоалкоксисиланам. Это связано, как с возможностью синтеза широкого набора соединений с закономерно изменяемым строением, так и созданием олигомеров и полимеров, обладающих комплексом уникальных свойств.

Сам характер данных соединений с одной стороны располагает к изучению фундаментальных важнейших проблем, а с другой – позволяет рассматривать их как стартовые субстраты или целевые продукты, характеризующиеся высокой прикладной значимостью в различных областях использования.

Синтез именно таких соединений, позволил уже создать ряд продуктов, которые применяют в качестве исходных соединений при получении, например, высокочистого метилсилана, силоксановых жидкостей различного состава и строения, антиадгезионных смазок, лаков и смол.

Кроме того, органоалкоксисиланы позволяют реализовывать бесхлорные методы синтеза полиорганосилоксанов.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, все еще остается нерешенным целый ряд задач, особенно в плане целенаправленной переработки побочных продуктов производств, где такие соединения образуются в больших количествах и требуют своей «утилизации».

В этом свете продолжение исследований по разработке методов переработки метилтриэтоксисилана в дефицитные кремнийорганические продукты является весьма актуальной задачей.

Диссертационная работа Федосова И.А. состоит из трех глав, изложена на 147 страницах машинописного текста и содержит: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список использованной литературы (насчитывающий 153 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов), проиллюстрирована 23 рисунками, а также содержит 19 таблиц.

Диссертационная работа Федосова И.А. представляет собой достаточное по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

В литературном обзоре диссертантом изложены способы получения метилсилана и рассмотрены области его применения в передовых технологиях.

На основании проведенного анализа литературных данных Федосов И.А. делает вывод о перспективности исследования возможности переработки метилтриэтоксисилана (побочного продукта в синтезе метилсилана) в ценные в прикладном плане продукты, что создает предпосылки безотходного получения самого метилсилана.

Анализ диссертационной работы Федосова И.А. позволяет заключить, что автором выполнен большой объем экспериментальной работы по изучению возможности синтеза ценных в прикладном плане

кремнийорганических продуктов с использованием метилтриэтоксисилана в качестве исходного сырья:

- при взаимодействии с фенилмагниихлоридом - в моно- и дифенилэтоксиметилсиланы;
- в реакции с октаметилциклотетрасилоксаном - полиметил(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации;
- из синтезированных с его помощью моно- и дифенилпроизводных - высокотемпературных кремнийорганических жидкостей с широкими областями применения, а из метилфенилдиэтоксисилана - индивидуальные метилфенилциклосилоксаны или их смеси и олигомерные метилфенилспироциклосилоксанола.

Глава «Обсуждение результатов» включает в себя три раздела.

Первый раздел содержит:

- использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана: синтез метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана.

Второй раздел содержит результаты применения метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана для получения метилфенилсилоксановых жидкостей. Здесь рассмотрены вопросы синтеза линейных олигометилфенилсилоксанов из метилфенилдиэтоксисилана; возможности использования метилфенилдиэтоксисилана для получения циклических метилфенилциклосилоксанов и продуктов на их основе; разработка усовершенствованного способа получения гидроксилсодержащих титанкремнийорганических олигомеров крестообразного строения; исследования влияния параметров процессов каталитической полимеризации циклометилфенилсилоксанов на ММР получаемых α, ω -дигидрокси-метилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе, а также синтез олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов из метилфенилдиалкоксисиланов.

Третий раздел посвящен использованию метилтриэтоксисилана для получения антиадгезионных смазок.

Следует отметить, что диссертантом исследованы реакции синтеза пентафенилтриметилтрисилоксана без использования метилфенилдихлорсилана. Сначала, с использованием ацидогидролитической поликонденсации метилдифенилсилана и метилфенилдиэтоксисилана, а затем метилдифенилэтоксисилана и метилфенилдиэтоксисилана. Проведенный анализ полученных результатов с применением ЯМР ^{29}Si позволили сделать заключение о том, что получение данного трисилоксана можно осуществлять технологически более приемлемым способом с использованием метилтриэтоксисилана в качестве исходного сырья.

Федосов И.А. подробно исследовал процесс получения α,ω -диоксиполиметилфенилсилоксанов, в результате чего были выявлены факторы влияния природы и количества катализатора на состав образующихся полимеров, а также возможность получения данного продукта с оптимальным молекулярно-массовым распределением.

Диссертантом использовались современные физико-химические методы исследования, в том числе, метод ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{29}Si ; метод ВЭЖХ; методы гель-проникающей хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Это позволило Федосову И.А. предложить структуры синтезированных олигомеров.

Кроме того, диссертанту удалось успешно адаптировать и оптимизировать способы получения поли(органо)(алкокси)(гидрокси)-силоксанов, что позволило разработать способ получения полиметил(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации по метилтриэтоксисилану и успешно апробировать его в масштабе опытно-промышленного производства.

В экспериментальной части диссертации достаточно подробно описаны использованные в работе исходные вещества, материалы и оборудование,

основные стадии экспериментов, методики проведенных синтезов и исследований полученных продуктов.

Автореферат диссертации и опубликованные диссертантом работы отражают содержание и объем выполненной работы.

К сожалению, следует отметить, что в тексте встречается ряд неточностей и опечаток. Среди них:

1. Согласно представленным данным диссертант заявляет, что целью работы является «разработка и внедрение на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» схемы промышленной утилизации метилтриэтоксисилана». Однако, трудно представить, как можно внедрить «схему!» Этот термин представлен и в первом выводе.
2. В пятом выводе утверждается: «Разработан и внедрен в производство эффективный способ получения стабильных олигометилфенилспироциклоксиланолов». 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, различность 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, например, при цитировании патентов, только где заявителем является ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС, в отличие от других, это указывается; в с.с. 93 и 102 приведен один и тот же источник; с.с. 99 не указано название статьи; с.с. 112 неправильно написана ФИО Скороходова И.И. и т.д.

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.

Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных публикаций: в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых отечественных журналах, рекомендованных ВАК, в материалах 3 тезисов 2 конференций и 2 патентах на изобретение.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Федосова Ильи Александровича «ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА - ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА МЕТИЛСИЛАНА - В ДЕФИЦИТНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНО-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРЫ», соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Федосов Илья Александрович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.8 –Химия элементоорганических соединения (химические науки).

Доклад Федосова И.А. был заслушан и обсужден на заседании кафедр: кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова

17 апреля 2024 г., протокол №9.

Отзыв подготовили:

Голуб Наталия Александровна

Доцент кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, кандидат химических наук, (специальность 1.4.8 –

«Химия элементоорганических соединений»)

Плетнева Мария Владимировна



Доцент кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, кандидат химических наук (специальность 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений»)

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78