

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

АО «ГНИИХТЭОС»

 С.Н. Масляев

«29» октябрь 2025 г.



Заключение

о диссертационной работе Похоренко А.С. на тему:

«Керамообразующие органоматрийоксаналюмоксаны, модифицированные тугоплавкими металлами или кремнием: синтез, свойства, пиролиз», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Выписка: из протокола № 3 заседания секции Учёного совета «Элементоорганика» АО «ГНИИХТЭОС» от 22 октября 2025 г.

Присутствовали: 13 человек из 15 членов, входящих в состав секции и приглашённые специалисты института.

Слушали: сообщение соискателя Похоренко А.С. о законченной диссертационной работе на тему «Керамообразующие органоматрийоксаналюмоксаны, модифицированные тугоплавкими металлами или кремнием: синтез, свойства, пиролиз», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Драчев А. И. (к.ф.-м.н., заместитель начальника лаборатории Спектральных методов исследования):

Проводились ли испытания на полученных керамических волокнах, и какие были результаты?

Жукова С.В. (к.х.н., начальник лаборатории Азотсодержащих кремнийорганических соединений, полисилазанов):

В чем заключается новизна работы и какое влияние на шпинель оказывает

введение модификаторов?

Какими методами и где определяли элементный состав полученных соединений?

Жигалов Д.В. (начальник лаборатории Специальных волокон и компонентов композиционных материалов):

На основе каких исходных данных и каким образом рассчитывали структуры синтезированных олигомеров?

Каким образом были вычислены молекулярные массы для представленных олигомерных структур?

Лахтин В. Г. (д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Композиционных кремнийорганических материалов и особо чистых компаундов):
Какие отходы образуются в процессе синтеза органоэлементоксанимагнийоксаналюмоксанов и можно ли их регенерировать?

Климова Н. В. (к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Кремнийорганических жидкостей специальных олигомеров и полимеров):
Какой выход синтезированных олигомеров и состав отгонов?

На все заданные вопросы диссертант дала обстоятельные ответы.

По данной работе выступили: научный руководитель – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Специальных волокон и компонентов композиционных материалов Г.И. Щербакова; рецензент – кандидат технических наук, руководитель направления аппаратурного оформления кремнийорганических технологий АТО О.В. Перерва.

В обсуждении приняли участие: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Композиционных силоксановых материалов и особо чистых компаундов В.Г. Лахтин, кандидат физико-математических наук, зам. начальника лаборатории спектральных методов исследования А.И. Драчёв, начальник лаборатории Специальных волокон и компонентов композиционных материалов Д.В. Жигалов, кандидат химических наук, начальник лаборатории Азотсодержащих кремнийорганических соединений, полисила-

занов С.В. Жукова, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Кремнийорганических жидкостей специальных олигомеров и полимеров Н.В. Климова, начальник лаборатории Магнитных эластомерных материалов и композитов Г.В. Степанов, кандидат химических наук, начальник лаборатории Оловоорганических соединений А.А. Грачев, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Оловоорганических соединений В.И. Ширяев.

В результате обсуждения диссертационной работы и обмена мнениями установлено:

Актуальность темы

Интенсивное развитие техники связано с использованием разнообразных конструкционных материалов, в том числе способных работать в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь и сохраняя высокие показатели механических и теплофизических свойств. Изделия из таких материалов должны обладать высокой термической устойчивостью, оцениваемой количеством термоциклов «нагрев-охлаждение». Одним из основных факторов, определяющих стойкость изделий к термоудару, является величина температурного коэффициента линейного расширения материала (ТКЛР). Наибольший интерес для получения термостойких изделий представляют керамические материалы с низким ТКЛР.

Актуальной задачей, стоящей перед исследователями многих стран мира на сегодняшний день, является разработка нового класса высокотемпературных материалов на основе ситаллов и стеклокерамики, композиционных материалов, армированных непрерывными или дискретными волокнами, а также дисперсно-упрочненных материалов.

Преимущество ККМ состоит в их способности к эксплуатации в условиях высоких температур и коррозионно-активных сред без существенных изменений механических свойств в течение заданного времени. Однако, техническая керамика, получаемая методом спекания оксидных порошков, обычно имеет низкую прочность и термостойкость. Эти недостатки связаны с

присутствием крупных зерен, диаметром более нескольких микрометров, структурными фазовыми переходами, которые происходят при температурах выше 1000 °С, а также с неоднородностью состава с грубыми включениями. Следует отметить, что в настоящее время материалы, полученные традиционным способом, не способны удовлетворить повышенные технические требования, которые предъявляются при создании различного рода изделий, работающих в экстремальных условиях. Поэтому первостепенной задачей становится создание новых высокофункциональных материалов, обладающих комплексом свойств значительно превосходящих физико-механические показатели существующих материалов. Таким образом, на первый план выходят химические методы подготовки масс и синтеза прекурсоров, последующее спекание которых гарантирует получение высокоплотной оксидной керамики с однородной структурой, обеспечивающей воспроизводимость эксплуатационных свойств.

Личный вклад автора

Диссертантом осуществлен сбор и анализ данных по теме исследования, выполнен основной объем экспериментальной работы - исходные органомагнийоксаналюмоксаны и органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры на их основе, исследована их волокнообразующая способность, а также процесс термохимической трансформации. Автор выполнено построение и расчёт структур олигомерных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, обсуждении и интерпретации всех полученных результатов, подготовке материалов для публикации в научных журналах и представления на конференциях, включая написание, редактирование текстов рукописей и тезисов.

Достоверность экспериментальных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается всей совокупностью современных физико-химических методов, использованных для характеристики синтезированных соединений [спектроскопия ЯМР и ИК, элементный ана-

лиз, термогравиметрический анализ (TGA/SDTA), сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгеновская дифракция], а также тем, что описанные методики хорошо воспроизводятся, а полученные данные и выводы согласованы и не противоречат друг другу.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в диссертации, базируется на экспериментальном материале, тщательной литературной проработке и подтверждается результатами проведенных синтезов.

Научная новизна полученных результатов

1. Разработаны способы синтеза олигомерных органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов соконденсацией магнийоксаналюмоксановых олигомеров с ТЭОС, ЭТС-40 и ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf или Cr).

2. Предложена структура основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов. Разработаны расчетные модели их олигомерного состава.

3. Изучены процессы термотрансформации олигомерных органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ синтеза керамообразующих органоZr(Hf)оксанмагнийоксаналюмоксанов, органохромоксанмагнийоксаналюмоксанов, органомагнийоксаналюмоксансилоксанов.

2. Установлено, что спиртовые растворы синтезированных олигомеров могут быть использованы в качестве связующих при изготовлении керамических композиций.

3. Определено, что керамические порошки модифицированного шпинельного состава, получаемые в результате пиролиза органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов с заданным мольным отношением, могут применяться для создания оптически прозрачной керамики.

4. Показано, что на основе волокнообразующих органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов методом расплавного формования, могут быть получены непрерывные полимерные волокна - предшественники керамических волокон шпинельного состава, модифицированного тугоплавкими металлами (Zr, Hf, Cr).

5. Установлено, что образцы керамики на основе органохромоксанамагнийоксаналюмоксанов обладают низкой теплопроводностью. Высокие температуры плавления и низкая теплопроводность позволяют рассматривать такие олигомеры, как предшественники керамики для создания высокотермостойких огнеупоров, способных противостоять тепловым ударам.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентами:

Патент РФ № 2726365 С1. Способ получения органомагнийоксаналюмоксансилоксанов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, Е.А. Новоковская, П.А. Стороженко - № 2019119276 заявл 20.06.2019. Оpubл. 13.07.2020. Бюл. № 20. 9 стр.

Патент РФ № 2755 706 С1. Способ получения органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко - № 2020121970 от 02.07.2020. Оpubл. 20.09.2021 Бюл. № 26. 12 стр.

Полнота опубликования научных результатов. Секция Учёного совета «Элементоорганика» отмечает достаточную полноту публикаций научных результатов диссертационной работы Похоренко А.С., в том числе:

1. Shcherbakova, G.I. Synthesis of preceramic organomagnesium oxanealumoxane siloxanes / G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko // Proceedings. – 2019. – V. 41, № 52. – P. 12.

2. Щербакова, Г.И. Магнийоксаналюмоксансилоксаны: синтез, свойства, термотрансформация / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, П.А. Стороженко, А.И. Драчев, М.Г. Кузнецова, М.С. Варфоломеев, А.А. Ашмарин // Журн. неорган. химии. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 30–40.

3. Щербакова, Г.И. Квантово-химический расчет геометрии алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксана / Г.И. Щербакова, М.К. Шаухин, А.Д. Кирилин, П.А. Стороженко, А.С. Похоренко // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 2. – С. 283–289.
4. Gumennikova, E.A. Sintering mechanism and activation energy of MgAl_2O_4 synthesized by preceramic organomagnesiumoxanealumoxan / E.A. Gumennikova, D.D. Titov, G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko, A.S. Lysenkov, A.A. Konovalov, K.D. Danilin, Yu. F. Kargin, M.O. Senina // J. Phys. Conf. Ser. – 2021. – V. 1942, № 1. – P. 012043.
5. Титов, Д.Д. Влияние добавки Sm_2O_3 на процесс спекания MgAl_2O_4 из предкерамического Al,Mg-олигомера / Д.Д. Титов, Г.И. Щербакова, Е.А. Гуменникова, А.С. Похоренко, А.С. Лысенкова, М.Г. Фролова, Ю.Ф. Каргин // Журн. неорган. химии. – 2021. – Т. 66, № 8. – С. 1032–1039.
6. Щербакова, Г.И. Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюмомагниевой керамики / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, П.А. Стороженко, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, Д.Д. Титов, А.А. Ашмарин // Журн. неорган. химии. – 2022. – Т. 67, № 5. – С. 1–12.
7. Shcherbakova, G.I. Synthesis of preceramic organomagnesiumoxane alumoxane siloxanes / G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko // Book of Abstracts of the 23rd international electronic conference on synthetic organic chemistry session polymer and supramolecular chemistry. – 2019. – P. 12.
8. Похоренко, А.С. Оксидная керамика $x\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ на основе органомагнийоксаналюмоксансилоксанов / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев // Тезисы докладов международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, Республика Беларусь, 2020. С. 341–344.
9. Похоренко, А.С. Zr, Hf- содержащие магнийоксаналюмоксаны – прекурсоры модифицированной алюмомагниевой шпинели / А.С. Похоренко,

Г.И. Щербакова, Д.Д. Титов, М.С. Варфоломеев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, Россия, 2020. – С. 363–365.

10. Титов, Д.Д. Влияние добавок LiF и HfO_2 на реологические свойства алюмомагнезиальной шпинели / Д.Д. Титов, Е.А. Гуменникова, К.Д. Данилин, А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, А.С. Лысенков, М.Г. Фролова, Н.В. Петракова, Ю.Ф. Каргин // Тезисы докладов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, Россия, 2020. – С. 87–89.

11. Похоренко, А.С. Керамические композиционные материалы на основе органомагнийоксаналюмоксансилоксановых олигомеров / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев // Тезисы докладов восьмой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ». – Тверь, Россия, 2020. – С. 228.

12. Щербакова, Г.И. Металлоксанмагнийоксаналюмоксаны - предшественники модифицированной алюмомагниевой керамики / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, Д.Д. Титов, А.А. Ашмарин // Тезисы докладов шестого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". – Москва, Россия, 2020. – С. 296-301.

13. Похоренко, А.С. Синтез Zr, Hf - содержащих органомагнийоксаналюмоксанов / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова // Тезисы докладов международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, Республика Беларусь, 2021. – С. 469 – 471.

14. Похоренко, А.С. Керамообразующие органомагнийоксаналюмоксаны и оптические свойства алюмомагниевой керамики на их основе / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, Д.Д. Титов, М.С. Варфоломеев,

П.А. Стороженко // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ, Россия, 2022. – С. 406-407.

15. Щербакова, Г.И. Элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов высокотермостойких керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024. – С. 320.

16. Похоренко, А.С. Керамообразующие органомагнийоксаналюмоксаны, модифицированные гафнием и кремнием: синтез, свойства, пиролиз / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024. – С. 527.

17. Щербакова, Г.И. Хромсодержащие магнийоксаналюмоксаны: синтез, свойства, термотрансформация / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов IV Научной конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений". – Казань, Россия, 2024. – С. 155.

18. Пат. RU 2726365 С1, МПК C08G79/14. Способ получения органомагнийоксаналюмоксансилоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, Е.А. Новоковская, П.А. Стороженко. – заявлено 20.06.2019; опубл. 13.07.2020. Бюл. № 20.

19. Пат. RU 2755706 С1, МПК C08G79/10. Способ получения органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко. – заявлено 02.07.2020; опубл. 20.09.2021. Бюл. № 26.

Постановили:

1. Считать представленную диссертационную работу отвечающей настоящим требованиям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г № 842 (ред. от 29.05.2017г), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

2. Рекомендовать с учётом замечаний данную работу к защите на диссертационном совете 74.1.001.01 при АО «ГНИИХТЭОС».

Решение принято единогласно.

Председатель секции Учёного совета
«Элементоорганика»,
доктор хим. наук



В.Г. Лахтин

Секретарь секции, канд. хим. наук



О.В. Криволапова

Россия, 105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38

Тел.: (495) 673-44-82

E-mail: ous@eos.su