

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу
Похоренко Анастасии Сергеевны
«КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ИЛИ
КРЕМНИЕМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

В конце 70-х годов 20 века в ГНИИХТЭОС группой ученых (Н.Н. Корнеев, С.Л. Гершкохен, Г.И. Щербакова) были синтезированы первые органомагнийоксаналюмоксаны. Однако, из-за присутствия в их составе связей металл–углерод, а именно Mg–C и Al–C, которые являются активными даже по отношению к кислороду и влаге воздуха, использовать такие соединения в качестве керамообразующих прекурсоров оказалось практически невозможно.

Позже в научной школе Стороженко П.А. было показано, что можно получать гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха органомагнийоксаналюмоксаны, которые успешно проявляли себя как предшественники алюмомагниевого керамики шпинельного состава ($MgAl_2O_4$), а при мольном отношении $Al:Mg = 2:1$ демонстрировали волокнообразующие свойства.

В то же время, непрекращающееся развитие современных технологий различного назначения требует создания новых конструкционных материалов, способных работать в условиях высоких температур без разрушения и сохранения высоких механических и теплофизических показателей.

При этом одним из основных подходов для решения задач по созданию новых материалов является разработка направленных синтетических методов получения

керамических матриц, волокон, покрытий на основе элементоорганических олигомерных предшественников контролируемого строения и состава.

В том числе путем модификации уже хорошо зарекомендовавших себя органомагнийалюмоксанов тугоплавкими металлами или кремнием.

Именно поэтому диссертационная работа Похоренко А.С., посвященная синтезу и изучению свойств керамообразующих органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров - предшественников композитов (связующие, покрытия, волокна, порошки) оксидных керамокомпозитов, модифицированных Zr, Hf или Cr шпинельного и магнийалюмосиликатного составов, является актуальной и перспективной.

Диссертационная работа Похоренко А.С. изложена на 162 страницах машинописного текста, имеет традиционно принятую компоновку и содержит: перечень сокращений, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы (насчитывающий 290 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов), приложения А, Б.

Литературный обзор посвящен органоэлементоксанам как предшественникам многокомпонентной оксидной нано- и микроструктурной керамики и включает 3 основные раздела и заключение. В первом разделе рассмотрены и проанализированы результаты опубликованных работ, посвященных основным методам синтеза органомагнийоксаналюмоксанов; второй раздел содержит сведения о способах получения и возможных структурных моделях органомагнийоксаналюмоксанов; в третьем разделе рассматриваются методы получения, характеристики и области использования керамических материалов состава: алюмокремниевой шпинели, кордиерита и сапфира, а также уделяется внимание влиянию модифицирующих добавок на свойства этих оксидных систем. Содержание литературного обзора соответствует тематике диссертационного исследования Похоренко А.С.

На основании проведенного анализа литературы диссертант делает вывод, что наибольший интерес в настоящий момент представляют высокочистые олигомерные органоэлементоксаналюмоксаны, поэтому продолжение исследований в области синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксановых, а также Zr-, Hf-, Cr-содержащих органомагнийоксаналюмоксансилоксановых олигомеров заданного состава - предшественников компонентов (связующие, волокна, наполнители, пленкообразователи) керамокомпозитов востребованных оксидных составов: модифицированного шпинельного, кордиеритового и сапфирового является актуальной задачей.

В начале диссертационной работы Похоренко А.С. синтезировала олигомерные органомагнийоксаналюмоксансилоксаны соконденсацией с органомагнийоксаналюмоксанов с кремнийорганическими соединениями.

Далее она изучала процессы соконденсации органомагнийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf, Cr) или с ГЭОС, ЭТС-40 и процессы термической трансформации синтезированных олигомеров в высокотемпературные оксидные фазы.

В результате проведенных экспериментов были обработаны параметры конденсации (температура, время проведения реакции, скорость дозирования исходных соединений). Предложены расчетные модели основных олигомерных фрагментов. Основное внимание было уделено результатам физико-химических исследований керамических порошков, которые получали методом пиролиза синтезированных олигомеров.

Полученные результаты РФА позволили диссертанту предложить обобщенные схемы термохимической трансформации органоэлементоксанамагнийоксаналюмоксанов.

Обращает на себя внимание комплексность подхода данного диссертационного исследования, поскольку оно включает в себя синтез,

характеристику, анализ свойств и определение волокнообразующей способности синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов, что обеспечивает высокую степень достоверности результатов.

В диссертационной работе показана возможность получения полимерного (сырого) волокна, отверждением которого может быть получено керамическое, что является сильной стороной работы. Подобные керамические волокна востребованы при конструировании композиционных керамических материалов, способных выдерживать высокие температуры в окислительной среде.

Диссертационная работа Похоренко А.С. содержит значительный объем экспериментального материала, который наглядно проиллюстрирован схемами реакций, таблицами, рисунками. Здесь даны характеристики исходных реагентов, приведены подробные методики и описания проводимых синтезов, перечислены методы анализа и испытаний, а также сформулированы условия их проведения. Приведены данные ядерного магнитного резонанса (ЯМР), включая ЯМР ^{27}Al , использование спектров ИК, термогравиметрического анализа (ТГА), данные по исследованию морфологии поверхности и элементного состава с использованием метода сканирующей электронной микроскопии.

Диссертационное исследование является самостоятельным научным трудом, который полностью соответствует требованиям для диссертаций на соискание степени кандидата химических наук. Автореферат кратко излагает основные положения диссертации. Публикации отражают содержание диссертации и изложены в 9 печатных работах: 6 статей в научных журналах, из которых 5 включены в перечень ВАК.

Следует отметить, что в тексте как самой диссертации, так и автореферата встречается ряд неточностей и опечаток.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли некоторые вопросы и замечания:

1. В сформулированной диссертантом цели работы нарушено численное согласование существительного и причастия в словосочетании «...оксидных керамокомпозитов, модифицированного Zr, Hf или Cr...» — существительное дано во множественном числе, а причастие в единственном. Досадно, что нарушение правил грамматики русского языка встречается как в тексте диссертации, так и в тексте автореферата.
2. В литературном обзоре фамилии зарубежных авторов представлены то на английском языке, то на русском языке, а также в некоторых случаях отсутствуют инициалы авторов (стр.37 ссылка 158 и стр.54 ссылка 248).
3. Некоторые схемы реакций приведены в другом формате, отличном от всего текста диссертации (рис. 4-5, схема 25).
4. В работе указано, что для образцов были измерены ИК-спектры с помощью методики НПВО-алмаз и в виде таблеток с KBr. Однако в представленных спектрах и в описании к ним отсутствует уточняющая информация о том, какой именно методикой воспроизводились данные и почему именно она была выбрана для конкретного образца.
5. В главе «Экспериментальная часть» на рисунках 18, 28, 29 приведены внешний вид реакционной массы и продуктов, что, на мой взгляд, является излишним для кандидатской диссертации.
6. В работе получен большой массив экспериментальной информации, однако в ряде случаев комментарии о структурах представляются избыточно лаконичными. Некоторые таблицы недостаточно прокомментированы.
7. Автор работы широко использует термин «олигомер/олигомерв» для синтезированных структур. Представляется интересным узнать, на основании каких данных диссертант относит эти соединения к олигомерам и какими результатами физико-химических исследований подтверждает это отнесение.

8. В диссертации приведены вероятные структуры в таблицах 6 и таблице 22 (РТУ МИРЭА), следовало бы уточнить, на основании чего смоделированы подобные структуры.
9. Как отмечалось ранее, сильной стороной работы является получение волокон на основе синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов, что безусловно является практической значимостью данной работы. Однако в автореферате недостаточно уделено внимание волокнообразующей способности полученных олигомеров, тогда как в диссертационной работе приведены таблицы и рисунки.
10. В разделе «Вероятные области использования» (стр. 127 первый абзац) автор констатирует, что хром оказывает наиболее положительное влияние и данный фактор может указывать на возможность использования модифицированных органомагнийоксаналюмоксанов для получения оптически прозрачных материалов, что безусловно является важным в прикладном плане. Однако непонятно, на основании каких данных сделан этот вывод, что хром оказывает наиболее положительное влияние и на что именно.
11. В табл. 34 представлены технологические температуры м-ОМА, а также волокнообразующая способность синтезированных продуктов, однако не указан метод определения параметров, а на него приведена лишь литературная ссылка 273.
12. Несмотря на большую практическую значимость данной работы, а также полученные данные по волокнообразующей способности синтезированных продуктов, теплопроводности и других физических параметров, определяющих функциональные и эксплуатационные характеристики материалов, в выводах недостаточно уделено внимание полученным практическим результатам.
13. В разделе 3.3 «Вероятные области использования» автор утверждает, что «хорошая растворимость в органических растворителях

(органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов) позволяет использовать их для приготовления пленкообразующих и пропиточных растворов». Однако в дальнейшем такое направление использования органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов автором почему-то не рассматривается.

14. В выводе 3 говорится: «Установлено, что синтезированные органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами». Возникает логичный вопрос: так все-таки могут обладать или же полученные диссертантом органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны по факту обладают волокнообразующими свойствами?

Указанные замечания не снижают достоинства представленной работы. По объему выполненных самостоятельных исследований, высокому уровню актуальности, очевидной научной новизне и значимой практической ценности диссертационная работа Похоренко А.С. представляет собой законченное исследование в области химии элементоорганических соединений.

Публикации, в которых описаны результаты работы, соответствуют основному содержанию работы, изложенному в тексте диссертации, а их общее количество в журналах, индексируемых в основных научных информационных базах данных, составило 6, что достаточно при соискании ученой степени кандидата наук. Кроме этого, по результатам диссертационного исследования получено два патента.

Диссертационная работа соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», п.п. 9-14, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Похоренко Анастасия

Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

доцент кафедры химии и технологии переработки
пластмасс и полимерных композитов РТУ МИРЭА,

доцент, кандидат химических наук

email: pletneva@mirea.ru

телефон: +7 (926) 249-35-84



Плетнева М.В.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.08 — «Химия элементоорганических соединений»

Адрес места работы: 119435 Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1 с.5

Подпись Плетневой М.В. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета РТУ МИРЭА



Милованова Н.В.

04.03.20262