

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА**  
**РХТУ.05.04 им. Д.И. Менделеева**  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета  
от 24 сентября 2020 г. № \_\_\_\_\_

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Зыонг Тьен Нгуену, представившего диссертационную работу на тему «Синтез и исследование функциональных олигоариллоксициклотрифосфазенов» по научной специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

Диссертация принята к защите 18 августа 2020 г., протокол № 2 диссертационным советом РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 18 ОД от «27» февраля 2020 г.

Соискатель Зыонг Тьен Нгуен 1990 года рождения, в 2016 году окончил специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 0608783.

В 2020 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 1137923.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Биличенко Юлия Викторовна доцент кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный консультант д.х.н., профессор Киреев Вячеслав Васильевич профессор кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, доцент Белова Лия Олеговна, профессор кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

Доктор химических наук, профессор Зеленецкий Александр Николаевич, заведующий лабораторией твердофазных химических реакций Федерального государственного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова» РАН.

Кандидат химических наук Терехов Иван Владимирович, научный сотрудник лаборатории № 612 «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости» Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 8 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и 1 публикация в рецензируемом издании. Общий объём публикаций составляет 28 страниц. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 50 до 90 %) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, написании работы. Соискателем опубликовано 5 работ в материалах международных и российских конференций. Монографий, депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Биличенко Ю.В. Олигомерные гидроксарилоксициклотрифосфазены на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, Н.Т. Зыонг, Ю.В. Лобова и др. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2019. – Т. 61. – № 3. – С. 211-216. (Scopus, WoS)

2. Биличенко Ю.В. Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры / Ю.В. Биличенко, Н.Т. Зыонг, Н.С. Лось и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 1. – С. 18-21.

3. Биличенко Ю.В. Олигомерные гидроксарилоксициклотрифосфазены пониженной функциональности на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, Н.Т. Зыонг, В.В. Киреев и др. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 4. – С. 269-275. (Scopus, WoS)

На автореферат поступили 3 отзыва, все положительные.

В отзывах указано, что представленная работа имеет высокий

теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры технологии синтетического каучука Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» профессора Давлетбаевой Ильсии Муллаяновны и отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника, доцента кафедры «Химии и технологии переработки полимеров» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет» Шилова Ивана Борисовича замечаний не содержат.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» Понкротова Дениса Олеговича, в качестве замечания отмечено, что в автореферате недостаточно полно охарактеризованы эпоксидные олигомеры, как на основе ГАРФ-1 и 2, так и на основе ГАРФ-3; отсутствуют данные об использовании полученных соединений в составе композиционных материалов; ни чем основывается предположение о негорючести полимерных материалов на основе синтезированных фосфазенов.

Выбор официальных оппонентов обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых изданиях в области технологии и переработки полимеров и композитов на их основе по тематике диссертационной работы, что позволяет им определить научную и практическую значимость представленной диссертации. Все отзывы оппонентов положительные. В отзывах указывается, что диссертация имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

В отзыве доктора химических наук, доцента профессора кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Беловой Лии Олеговны, в качестве замечания отмечено, что синтезированные смешанные фенокси-м-гидрокси-п-ацетамидофеноксициклотрифосфазены использованы для отверждения ФЭО на основе фенокси-м-гидроксифеноксифосфазенов, однако конкретных экспериментальных данных не приведено; с позиций регулирования свойств эпоксифосфазеновых олигомеров интересно было бы проследить влияние изомерного состава феносихлорциклофосфазенов на свойстве конечных соединений, а именно варьируемого соотношения ди-, три- и тетрахлорсодержащих соединений.

В отзыве доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» РАН Зеленецкого Александра Николаевича, в качестве замечания отмечено, что автор не дал какого-либо объяснения сложному составу образующихся продуктов, который, очевидно, обусловлен не только реакциями резорцина с Р – Сl связями других циклов, но и взаимодействиями указанных связей с амидными группами; неожиданным оказалось также наличие в продуктах реакции хлорацетамидных производных с резорцином некоторого количества соединений, молекулы которых содержат два фосфазеновых цикла, связанных связями Р – О – Р. К сожалению автор не делает каких-либо предположений о причинах появления указанных связей; синтезированные эпоксидные производные циклофосфазенов с пониженной функциональностью несомненно представляют интерес в связи с их предполагаемой огнестойкостью, однако она в работе никак не оценена, равно как и способность олигомеров к отверждению; в работе не уделено должного внимания на обнаруженному интересному факту – невозможности достижения полного замещения на остатки резорцина в арилоксихлорциклотрифосфазенах, содержащих 1-2 атомов хлора, хотя в случае трех-замещенных этот эффект отсутствует, о чем свидетельствуют ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектры; непонятно зачем диссертант после установления сложного состава продуктов реакции резорцина с п-ацетамидофеносихлорциклотри-фосфазенами стал изучать их эпоксидирование ибо априори можно было предположить еще более сложный состав продуктов эпоксидирования, что и было подтверждено экспериментально.

В отзыве кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории № 612 «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости» Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГИЦ РФ Терехова Ивана

Владимировича, отмечено, что в работе нет полноценного обоснования причины использования парацетоамидофенола в качестве реагента для снижения функциональности гексахлорциклотрифосфазена, а образование побочных продуктов при эпоксидировании полученных гидрокси-м-фенокси-п-ацетамидофеноксциклотрифосфазенов можно было спрогнозировать на стадии выбора соединений для снижения функциональности; в работе нет полноценного объяснения выбора растворителей при получении синтезируемых веществ и промежуточных соединений. Так, например, один из широко известных растворителей, используемых при замещении атомов хлора исходного фосфазена (это ТГФ), которые не использованы в данной работе; из работы не понятен выбор промежуточного соединения ФХФ-2 ( $n = 4,5$ ) для дальнейших исследований и получения эпоксидных производных, хотя в нем присутствует много пентазамещенных продуктов, которые будут снижать функциональность и плотность упаковки образующихся продуктов; не уделено внимания опробованию полученных фосфазенов в качестве модификаторов эпоксидных или фенолформальдегидных смол; в работе на рис. 5 представлены два ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектра одного и того же соединения, полученного при разных условиях реакции, но не объяснено почему в одном случае на спектре присутствует синглет, а в другом триплет; в работе не объяснено почему при синтезе гидрокси-м-фенокси(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазенов реакцию вели в среде кипящего ацетонитрила в присутствии карбоната калия, хотя ранее на примере феноксихлорциклотрифосфазенов было обнаружено, что замещение оставшихся атомов хлора на остатки резорцина наиболее полно протекают в смеси пиридин:циклогексан; в тексте литературного обзора и обсуждения результатов встречаются недочеты и опечатки, например несогласованные предложения. Для 16 источников списка литературы не приведены ссылки в тексте диссертации, а сами ссылки в тексте появляются не по порядку; только 25 из 100 источников списка использованной литературы ссылаются на современные работы, опубликованные за последние 10 лет, при этом 15 из них являются работами РХТУ им. Д.И. Менделеева, из-за чего современное состояние науки в данной области раскрыто в литературном обзоре не полностью.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**синтезированы** и с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии охарактеризованы феноксихлор- (ФХФ), п-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазены (АХФ),

гидроксиарилоксициклотрифосфазены и эпоксифосфазены на их основе;

**разработаны** два новых метода синтеза смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов реакцией феноксихлорциклотрифосфазенов или п-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазенов с резорцином в гетерогенной смеси циклогексан-пиридин и в среде ацетонитрила с акцептированием HCl карбонатом калия;

**установлены** оптимальные условия эпоксидирования ФХФ реакцией с эпихлоргидрином в избытке последнего в присутствии КОН, получены и охарактеризованы эпоксициклотрифосфазены с эпоксидным числом от 6 до 11;

**выявлено** протекание побочных реакций при эпоксидировании смешанных гидрокси-м-фенокси-п-ацетамидофеноксициклотрифосфазенов, приводящих к сшиванию и деструкции образующихся продуктов;

**предложено** использовать синтезированные эпоксиарилоксифосфазены в качестве модификаторов промышленных эпоксидных смол, понижающих их горючесть.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**выявлено** влияние соотношения ФХФ (АХФ): резорцин на состав и строение образующихся при их взаимодействии гидроксиарилоксициклотрифосфазенов;

**показано** отклонение указанной реакции от теории трехмерной полимеризации Флори. Это отклонение объяснено влиянием стерических факторов при замещении последних атомов хлора в трифосфазеновом цикле;

**применительно** к проблематике диссертации результативно использован метод понижения функциональности гексахлорциклотрифосфазенов предварительным замещением атомов хлора в нём на фенокси-радикалы (фенол и п-ацетамидофенол).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что синтезированные эпоксидные фосфазенсодержащие олигомеры на основе резорцина **рекомендованы** для получения ограниченно горючих или полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила:**

результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании с применением апробированных методов исследования по положениям, соответствующим ГОСТ; достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом опытных данных, использованием

современных методик эксперимента; обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена воспроизводимостью результатов;

использованы современные методы для определения строения и состава синтезируемых олигомеров:  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, дифференциально-сканирующая калориметрия. Оценка свойств соединений осуществлена в соответствии с системой государственных и международных стандартов.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, проведении экспериментов, организации и проведении испытаний, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов в части «Полимеры синтетические и природные, включающие карбо-, гетероцепные и элементосодержащие. По особенности технологии, строению и назначению – полученные по ступенчатым реакциям: поликонденсации, полиприсоединения, полимеризации», «Полимеры синтетические, получение исходных веществ и их анализ, разработка рецептуры; процессы в расплаве, очистка готового продукта и его характеристика».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая направлена на изучение синтеза и свойства функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов, определение зависимости степени замещения атомов хлора в хлорциклотрифосфазенах от условий проведения реакции, состава и соотношения исходных реагентов.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидат наук.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 им. Д.И. Менделеева 24.09.2020 принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Зыонг Тьен Нгуену по специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

Присутствовало на заседании 18 членов совета, в том числе в режиме видеоконференции 2.

Докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 7.

**Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени:**

Результаты тайного голосования:

«за» 16,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Проголосовало 2 члена диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» 2,

«против» нет,

«воздержались» нет.

**Итоги голосования:**

«за» 18,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Председатель диссертационного совета

д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «24» сентября 2020 г.