

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА  
РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 3/23  
решение диссертационного совета  
от 17 мая 2023 г. № 4

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Юдаеву Павлу Александровичу, представившего диссертационную работу на тему «Полимерные сорбенты металлов на основе поливинилового спирта и фосфазенсодержащего экстрагента» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите 29 марта 2023 г., протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.2.6.05 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 15 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 185А от «25» мая 2022 г.

Соискатель Юдаев Павел Александрович 1995 года рождения, в 2018 году окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом с отличием серия 107731 номер 0177541.

С 1 сентября 2018 года по 24 мая 2022 года являлся аспирантом в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, с 1 февраля 2023 года по настоящее время – соискатель ученой степени кандидата наук без освоения программы научных и педагогических кадров в аспирантуре кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Соискатель работает ведущим инженером кафедры химической технологии пластических масс в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Чистяков Евгений Михайлович, доцент кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Горбунова Ирина Юрьевна, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева;

кандидат химических наук, доцент Богданова Юлия Геннадиевна, старший научный сотрудник кафедры коллоидной химии Химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН).

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в четырех рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Общий объем публикаций составляет 64 страницы. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 85 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. Получен 1 патент на изобретение. Монографий, депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Yudaev P.A.** Extraction of Palladium(II) with a Magnetic Sorbent Based on Polyvinyl Alcohol Gel, Metallic Iron, and an Environmentally Friendly Polydentate Phosphazene-Containing Extractant / **Yudaev P.A.**, Butorova I.A., Stepanov G.V., Chistyakov E.M. // Gels. – 2022. – V. 8. – P. 492. (*Scopus, Web of Science*)

2. **Yudaev P.A.** Crystallization of Nano-Sized Macromolecules by the Example of Hexakis-[4-{(N-Allylimino) methyl}phenoxy] cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M., **Yudaev P.A.**, Nelyubina Yu.V. // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – P. 2268. (*Scopus, Web of Science*)

3. **Yudaev P.A.** Nanoparticle-Containing Wound Dressing: Antimicrobial and Healing Effects / **Yudaev P.A.**, Mezhuev Ya.O., Chistyakov E.M. // *Gels*. – 2022. – V. 8. – P. 329. (*Scopus, Web of Science*)

4. **Yudaev P.A.** Ionic Liquids as Components of Systems for Metal Extraction / **Yudaev P.A.**, Chistyakov E.M. // *ChemEngineering*. – 2022. – V. 6. – P. 6. (*Scopus, Web of Science*)

На автореферат поступили 5 отзывов, 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 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (Приказ от 17 сентября 2021 года, № 1523ст), предъявляемым к кандидатским диссертациям и специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Давлетбаевой Ильсии Муллаяновны в качестве замечания отмечено, что: в разделе «научная новизна» автореферата диссертации Юдаева П.А. автором описывается получение устойчивого к соляной кислоте капсулированного порошка мелкодисперсного карбонильного железа путем радикальной сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и льняного масла, при этом упускается из виду как в этой системе оказался мелкодисперсный карбонил железа.

В отзыве кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории фото- и электрофизики органических полупроводников Института синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН, отдела органической электроники Скоротецкого Максима Сергеевича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате отсутствуют данные элементного анализа полученного полидентатного экстрагента и не ясно каким методом диссертант оценивал толщину оболочки сополимера на поверхности карбонильного железа.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории функциональных кремнийорганических олигомеров, сополимеров и нанокompозитов ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНИИХТЭОС) Иванова Анатолия Григорьевича в качестве замечания отмечена неубедительность трактовки данных ИК-спектроскопии при анализе состава сополимера льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля.

В отзыве доктора химических наук, научного руководителя «ГНИИХТЭОС»,

профессора, академика РАН Стороженко Павла Аркадьевича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате отсутствует схема сшивания поливинилового спирта глутаровым альдегидом и в разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» ничего нет о теоретической значимости.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «МИРЭА – Российский технологический университет» Зубова Виталия Павловича имеются следующие замечания:

1. Технология капсулирования частиц карбонильного железа, как и ее результат вызывают много вопросов. Непонятно, а) чем обусловлен выбор такой необычной рецептуры для формирования оболочки ТГМ-3-льняное масло, б) входит ли льняное масло в состав сополимера, в) благодаря каким силам сополимер формируется на поверхности частиц и г) какова толщина оболочки.

2. При получении частиц сшитого поливинилспиртового геля, непонятно, как экстрагент из раствора в тетрагидрофуране переходит в частицы геля.

Выбор официальных оппонентов обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых изданиях в области высокомолекулярных соединений 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 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

**1. Отзыв официального оппонента, доктора химических наук, заведующего кафедрой технологии переработки пластмасс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Горбуновой Ирины Юрьевны.**

В отзыве отмечается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, научная новизна и практическая значимость работы, дана положительная оценка научной обоснованности положений, выносимых на защиту, результатов и выводов, а также их достоверности. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

1. В работе присутствуют некорректные фразы. Например, «Поливиниловый спирт (ПВС) в отличие от хитозана – дешевый и доступный полимер». Что автор подразумевает под доступностью полимера?

2. Почему для сравнения сорбционных свойств сорбента автор использует коммерческий экстрагент Цианекс 923, а не другой сорбент?

3. Почему автор не исследовал сорбционные свойства магнитного сорбента, а аппроксимирует данные сорбента, не содержащего магнитного наполнителя, на магнитный сорбент?

4. В разделе Обсуждение результатов хотелось бы видеть более детальное сравнение полученного сорбента с известными сорбентами драгоценных металлов. Раздел, в большей степени, представляет собой констатацию фактов без объяснения, почему был выбран именно такой метод синтеза экстрагента.

5. В разделе Обсуждение результатов автор сообщает, что были апробированы несколько методов капсулирования железа, а именно: «пассивирование фосфорной кислотой, гидролитическая поликонденсация функциональных алкоксисиланов, содержащих в органических радикалах гидроксильные и аминогруппы, полимеризация стирола, конденсация п-аминобензойной кислоты и эпоксидной смолы ЭД-20, полимеризация триэтиленгликоля диметакрилата (ТГМ-3), сополимеризация ТГМ-3 с льняным маслом». Не очень понятно, почему получить частицы капсулированного железа удалось только сополимеризацией льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля.

Оппонент отмечает, что указанные замечания не принципиальны и не снижают достоинства работы, не влияют на достоверность и значимость результатов, диссертационное исследование полностью соответствует установленным требованиям, а Юдаев Павел Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

**2. Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника кафедры коллоидной химии Химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Богдановой Юлии Геннадиевны.**

Отзыв содержит положительную оценку актуальности проведенного исследования, анализ структуры диссертации и оценку содержания основных ее разделов, в нем отмечена научная новизна исследования и его практическая значимость, достоверность и обоснованность положений, результатов и выводов по работе. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

1. В обзоре литературы подробно рассмотрены органические экстрагенты, обоснован выбор компонентов для магнитных полимерных сорбентов и показана целесообразность использования полидентатного лиганда. Однако достижения в области магнитной экстракции

и магнитные компоненты экстракционных композиций не рассмотрены должным образом. В частности, после прочтения обзора хотелось бы понять, необходимо ли синтезировать устойчивые к кислотам магнитные частицы карбонильного железа или можно модифицировать поверхность наночастиц магнетита протекторными адсорбционными слоями. Кроме того, в обзоре отсутствуют данные о сорбентах металлов на основе акриловых и метакриловых сополимеров.

2. В работе хотелось бы увидеть более подробные рассуждения о последствиях стимулирующего действия экстрагента на микрофлору почвы. В работе не указано, в отношении каких видов микроорганизмов сделаны такие выводы и не приведена погрешность представленных в табл. 11 на стр. 69 величин. Кроме того, по скромному мнению оппонента, дрожжи тоже принято считать грибами.

3. Не приведены данные о выходах палладиевого комплекса экстрагента и капсулированного кислотостойкого железа. Эта информация существенна при оценке рентабельности синтеза нового магнитного полимерного сорбента.

Оппонент отмечает, что замечания не снижают ценности данной работы и считает, что Юдаев П.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

**3. Отзыв ведущей организации федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН). Отзыв подготовил главный научный сотрудник Лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН, профессор, д.х.н. Васнев Валерий Александрович. Диссертационная работа рассмотрена на заседании Лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН, протокол № 3 от 10 апреля 2023.**

В отзыве отмечается актуальность исследования, обсуждена научная новизна работы, а также даны рекомендации по практическому применению результатов исследования. Существенных недостатков работы не отмечено, достоверность научных положений и выводов не вызывали сомнений. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

1. В работе максимальная эффективность сорбции палладия (II) разработанным сорбентом из хлоридных сред за два цикла сорбции-десорбции составила 89%. Как автор планирует добиваться дальнейшего увеличения полноты извлечения палладия? Для сравнения полученного сорбента с коммерческими фосфорсодержащими ионообменными смолами было бы корректно оперировать термином статической сорбционной емкости, выраженной в мг палладия на грамм сорбента, и построить зависимость сорбционной емкости от концентрации палладия при постоянной концентрации соляной кислоты.

2. В работе имеются фразы, требующие дополнительных объяснений. Например, соискатель пишет: «При более высокой температуре наблюдалось образование аморфной стеклообразной массы и последующее её пожелтение, что обусловлено протеканием побочных реакций». К ним относятся, например, внутримолекулярное и межмолекулярное сшивание с участием двойных связей аллильной или азометиновой групп». Следовало бы привести схемы указанных побочных реакций.

3. Диссертант не указывает интегральные интенсивности на спектрах ЯМР полученных арилоксициклофосфазенов ни в разделе «Обсуждение результатов», ни в экспериментальной части в методиках синтеза, что важно для более полной интерпретации спектров и идентификации полученных соединений. Также следовало бы провести элементный анализ полученного арилоксициклотрифосфазена, содержащего аминоксидные группы.

В отзыве резюмируется, что сделанные замечания относятся к частным вопросам, затрагиваемым в диссертации, и не могут повлиять на положительную оценку ее результатов, выводов и сформулированных положений в целом, а диссертационное исследование полностью соответствует требованиям, и Юдаев П.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**синтезирован** новый ранее неизученный полидентатный экстрагент – арилоксициклотрифосфазен, содержащий шесть аминоксидных групп, который нетоксичен по отношению к почвенной микрофлоре;

**получены** частицы кислотостойкого карбонильного железа путем суспензионной радикальной сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и льняного масла на их поверхности в водном растворе поливинилового спирта (стабилизатор);

**установлено**, что магнитный полимерный сорбент на основе поливинилового спирта, кислотостойкого карбонильного железа и полидентатного экстрагента, обладает достаточным для применения в процессах сорбции водопоглощением (64%) и намагниченностью насыщения (13,75 Гс·см<sup>3</sup>/г);

**оценено** водопоглощение полимерных сорбентов в зависимости от содержания глутарового альдегида и времени;

**показано**, что полимерный сорбент, содержащий 12,5 мас. % экстрагента (по отношению к массе поливинилового спирта), селективно извлекает палладий (II) из 0,25 молярного солянокислого водного раствора с эффективностью 57% за один цикл и 89% за два цикла сорбции-десорбции. После десорбции палладия из сорбента пятимолярным раствором соляной кислоты, он может быть использован повторно, при этом эффективность сорбции не

изменяется.

**Практическое значение** полученных соискателем результатов исследования связано с тем, что полученный магнитный полимерный гель на основе поливинилового спирта, кислотостойкого карбонильного железа и фосфазенсодержащего экстрагента **рекомендован** к использованию в качестве высокоэффективного, селективного и экологически безопасного сорбента палладия (II) из солянокислых растворов, образующихся в процессе выщелачивания электронных отходов.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила:**

-результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании с применением апробированных методов исследования; 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 исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопия ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенодифракционный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая микроскопия, вибрационная магнитометрия, метод десятикратных разведений для определения числа колониеобразующих единиц.

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 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в частях «2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм»; «4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи создания экологически безопасных, высокоэффективных и селективных магнитных



полимерных сорбентов металлов на основе поливинилового спирта, кислотостойкого карбонильного железа и фосфазенсодержащего экстрагента.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (Приказ от 17 сентября 2021 года, № 1523ст), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева 17.05.2023 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Юдаеву Павлу Александровичу по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Присутствовало на заседании 12 членов совета, в том числе в режиме видеоконференции 2.

Докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 5.

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

Результаты тайного голосования:

«за» 10 (десять),

«против» нет,

«воздержались» нет.

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

«за» 2 (два),

«против» нет,

«воздержались» нет.

#### **Итоги голосования:**

«за» 12 (двенадцать),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Председатель диссертационного совета

д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «17» мая 2023 г.

