

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

аттестационное дело № 8/24  
решение диссертационного совета  
от 16 мая 2024 г. № 5

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Фам Ван Тхуан, представившему диссертационную работу на тему «Полимеры на основе арилоксициклотрифосфазенов со смешанными функциональными группами» по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Диссертация принята к защите 15 апреля 2024 г., протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

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

Соискатель Фам Ван Тхуан, 1990 года рождения, в 2016 году окончил специалитет в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом с отличием серия 107718 номер 0608781.

В период с 2020 по 2024 являлся аспирантом в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. 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.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет».

Кандидат химических наук Понкратов Денис Олегович, старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), лаборатория высокомолекулярных соединений.

Ведущая организация:

Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 10 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикации в издании, индексируемом в международных базах данных, и 1 публикация в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ. Общий объём публикаций составляет 27 страниц. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 60 до 90 %) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, написании работы. Соискателем опубликовано 6 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. Bilichenko, Pham Van Thuan, D.V. Onuchin, R. S. Borisov, I. B. Sokolskaya and V.V. Kireev. Novel Epoxy-Aryloxy Cyclotriphosphazenes with Reduced Functionality // Polym. Sci. Ser. B. – 2023. – V. 65 – N. 6 – P. 746-754. DOI: 10.1134/S1560090424600141 (Web of Science/Scopus).

2. Yu. V. Bilichenko, Pham Van Thuan, R. S. Borisov, A. A. Kolenchenco and V.V. Kireev. Functionalized Oligoaryloxycyclotriphosphazenes and Noncombustible Binders Based on Them // Polym. Sci. Ser. C. – 2023. – V. 65 – N. 2 – P. 146-151. DOI: 10.1134/ S1811238223700364 (Web of Science/Scopus).

3. Yu. V. Bilichenko, Pham Van Thuan, R. S. Borisov and V.V. Kireev. Synthesis of Mixed Functional Oligoaryloxycyclotriphosphazenes // Polym. Sci. Ser. B. – 2022. – V. 64. – N. 6 – P. 855-862. DOI: 10.1134/S1560090422700610 (Web of Science/Scopus).

4. Биличенко Ю.В., Ву Суан Шон, Фам Ван Тхуан, Сиротин И.С., Киреев В.В., Чуев В.П., Клюкин Б.В. и Посохова В.Ф. Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов // Пластические массы. – 2022. – Т. 2. – № 3-4. – С. 1-6 (ВАК).

На автореферат поступило 2 отзывов, все положительные.

В отзывах указано, что представленная работа имеет высокий теоретический и экспериментальные 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 14 сентября 2023 года, № 103ОД), предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

В отзыве кандидата технических наук, начальника отдела исследования структуры и свойств полимерных материалов ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК» Иванова Алексея Николаевича в качестве замечаний отмечено, что отсутствие в реферате объяснения факта эндотермического отверждения фосфазеновой композиции, содержащей карбоксициклотрифосфазены; при синтезе функциональных олигомерных арилоксифосфазенов было предложено использовать гидроксид натрия для получения фенолятов, поскольку появляется стадия с азеотропной отгонкой фазы толуол-вода, которую в последствии придется обезвоживать.

В отзыве кандидата технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории композиционных кремнийорганических материалов и особо чистых компаундов АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНИИХТЭОС) Алексеевой Елены Ильиничны в качестве замечаний отмечено, что отсутствие в реферате объяснения факта возможности переэтерификации в получаемых арилоксициклотрифосфазенах. Не очень ясно, является ли этот факт общим для ряда фенольных заместителей или является специфическим для фенолов, представленных в работе; в работе изучена кинетика и реология композиций, однако не рассматривают физико-механические параметры получаемых ПКМ на основе синтезированных арилоксициклотрифосфазенов, такие как ударная вязкость и механическая прочность.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации 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 экспериментальные уровни, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

В отзыве официального оппонента доктора технических наук, профессора, заведующей кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА - Российского технологического университета Симонов-Емельянова Игоря Дмитриевича в качестве замечаний отмечено:

1. Так при использовании в качестве отвердителя карбоксил – содержащих олигофосфазенов установлено, что тепловой эффект реакции изменяется с положительного при отверждении органических эпоксидов на отрицательный в случае отверждения фосфазенсодержащих олигомеров. Однако, причина этого явления в диссертации не установлена.

2. При синтезе функциональных олигомерных арилоксифосфазенов диссертант предложил использовать для получения опытных образцов вместо натрия его гидроксид для получения фенолятов. Неясно на сколько это целесообразно, так как появляется дополнительная стадия удаления воды из реакционной среды.

3. К сожалению, в диссертации не представлены результаты сравнительного анализа свойств образующихся при этом олигомеров с ранее полученными данными.

4. К числу недостатков можно также отнести отсутствие в диссертации данных о физико-механических характеристиках полимерных композиционных материалов на основе, синтезированных автором, функциональных олигомерных арилоксициклотрифосфазенов.

В отзыве официального оппонента кандидата химических наук, старшего научного сотрудника федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), лаборатория высокомолекулярных соединений Понкратова Дениса Олеговича в качестве замечаний отмечено, что в работе не даётся объяснения и не выдвигается предположений о причинах обнаруженного отрицательного теплового эффекта при отверждении эпоксифосфазенов карбоксициклотрифосфазенами; продукты I-VII представляют из себя не индивидуальные вещества, а смеси, отличающиеся не количеством мономерных звеньев, а функциональными группами, поэтому термин «олигомер» по отношению к ним применять некорректно; в работе исследуется кинетика отверждения фосфазенсодержащих эпоксидных составов, однако не изучаются свойства получающихся полимерных композиционных материалов.

В отзыве ведущей организации АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик» в качестве замечаний отмечено:

1. На основании анализа кривых ТГА и ДСК установлен переход от экзотермического отверждения (система ЭД-20+карбоксифосфазен) к эндотермическому (система

фосфазенэпоксид+карбоксифосфазен). К сожалению автор не дал объяснения этому необычному факту.

2. Важным с практической точки зрения является упрощение технологии синтеза олигомерных фосфазенов различного назначения связанное с заменой щелочного металла на его гидроксид, что потребовало введения дополнительных стадий удаления воды из реакционной смеси. Однако, это сильно не сказалось на свойствах и составе получаемых олигофосфазенов. К сожалению, в диссертации не проведено сопоставление этих свойств.

3. Кроме вышеупомянутых, следует отметить отсутствие анализа реологических характеристик процессов отверждения композиций с более высоким (нежели 15 масс. %) содержанием карбоксилсодержащего отвердителя.

4. В этом случае следовало ожидать образования более огнестойких композитов. Эта возможность подтверждена в диссертации получением полностью негорючего ПКМ на основе эпоксифосфазена и его карбоксильного производного. Хотя понять диссертанта можно - такая исходная система является высоковязкой и требует для ее приготовления инертного растворителя.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

синтезированы и с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии охарактеризованы новые смешанные арилоксициклотрифосфазены, содержащие в арилоксирадикалах присоединенных к фосфазеновым циклам, аллильные, эпоксидные, 4-метилкарбоксилатные и карбоксильные группы;

установлены возможности использования ранее разработанного однореакторного метода синтеза олигофосфазенэпоксидов для получения олигомеров со смешанными функциональными группами;

показана эффективность карбоксилсодержащих арилоксифосфазенов в качестве отвердителей как обычных эпоксидных олигомеров (ЭД-20), так и фосфазеновых, причем в последнем случае образуются полностью негорючие композиции, содержащие не менее 8 % фосфора.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:

**выявлено** представляющий теоретический интерес необычный факт инверсии теплового эффекта отверждения фосфазенсодержащих эпоксидов карбоксифеноксициклотрифосфазенами;

**предложено** использовать синтезированные фосфазенсодержащие олигомеры, обладающие пониженной горючестью или являющиеся полностью негорючими, для получения композиционных материалов различного назначения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что синтезированные фосфазенсодержащие олигомеры рекомендованы к использованию в качестве огнестойких или полностью негорючих полимерных композиций с повышенной термостойкостью.

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 мономеров, олигомеров и полимеров:  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, и другие методы (определение эпоксидных чисел, содержания гель-фракции, ДСК, ТГА и т.д.).

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 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в частях «1. ...физико-химические основы технологии полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза, очистка готового продукта и его характеристика ...»; «2. Полимерные материалы: последующая обработка с целью придания специальных свойств, отверждение олигомеров...»; «6. ...разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств...».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, которая направлена на разработку методов синтеза фосфазеновых олигомеров, содержащих в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах комбинации различных функциональных групп – аллильных, метилкарбоксилатных, карбоксильных, эпоксидных, а также установление возможности их

применения в качестве компонентов полимерных композиций с повышенной термостойкостью и негорючестью.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (Приказ от 14 сентября 2023 года, №103ОД), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 им. Д.И. Менделеева 16.05.2024 г. (протокол № 5) принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Фам Ван Тхуан по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Присутствовало на заседании 13 (тринадцать) членов, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6 (шесть), в том числе в режиме видеоконференции 1 (один).

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» 12,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Проголосовало 1 член диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» 1,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Итоги голосования:

«за» 13,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Председатель диссертационного совета

д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н. Межуев Я.О.

Дата «16» мая 2024 г.